

## Влияние молотого шлака сталеплавильного производства на свойства композиционного шлакощелочного вяжущего

*И. И. Романенко, И. Н. Петровнина, К.А. Еличев*

*Пензенский государственный университет архитектуры и строительства*

**Аннотация:** Твердение сталеплавильных шлаков происходит медленно и прочностные свойства цементного камня не обеспечивают заданные эксплуатационные свойства. За счет создания оптимальной композиции (сталеплавильный шлак + доменный) и химической активации получен композиционный материал с высокой прочностью. Прочность на сжатие бетонных образцов в возрасте 28 суток твердения в камере нормального твердения составляет 28 до 54 МПа. В качестве химического активатора твердения использовали каустическую соду и силикат натрия. Наибольшую прочность обеспечивает соотношение химических веществ, таких, как  $\text{NaOH} : \text{Na}_2 \text{SiO}_3 \times n\text{H}_2\text{O} = 1:1$  и при дозировке 8% от массы композиционного шлакощелочного вяжущего. Оптимальное соотношение молотого доменного граншлака и шлака сталеплавильного производства составляет 3: 1 для получения высокой прочности на сжатие и минимального значения водопоглощения в ранние сроки твердения.

**Ключевые слова:** сталеплавильный шлак, доменный шлак, усреднение, активатор твердения, гидратация, прочность.

Широкое использование побочных продуктов черной металлургии, а именно – шлаков, позволит снизить загрязнение окружающей среды, уменьшить объемы промышленных свалок и хвост хранилищ. Основной потребитель шлаков – строительная индустрия, связанная с производством гидравлических вяжущих и бетонов. Направление на использование получения вяжущего на основе граншлака (ДГШ) доменного производства чугуна и щелочной активации давно известно [1-3]. Однако, применяется шлак сталеплавильного производства (СТШ) только в виде крупного заполнителя – щебня или как щебеночный слой конструктива дорожного полотна [4]. Использование СТШ в качестве щебеночной подушки в дорожном строительстве из-за нестабильного состояния шлака может привести к концентрированному местному загрязнению окружающей среды.

Для его активации исследователи применили растворы различных силикатов [5]. Полученные данные свидетельствуют о том, что бетоны, полученные в результате реакции гидратации СТШ и раствора силиката

натрия, не имеют высокие прочностные свойства при твердении в нормальных условиях. Такие бетоны нельзя использовать в промышленном производстве из-за низких темпов набора прочности и особенно до 28 суток. Временной интервал проведения эксперимента - от 1 суток до 360 дней.

В большинстве регионов Поволжья отсутствует высококачественная минеральная сырьевая база для производства строительных материалов. Этот факт приводит к необходимости проведения исследований, направленных на использование отходов металлургического производства совместно с местными некондиционными материалами. За счет создания перспективных строительных материалов на основе отходов и побочных продуктов различных производств будет решена как экологическая проблема, так и экономическая, связанная с логистикой по доставке материалов в регион.

Цель исследований – обеспечить твердение сталеплавильных шлаков (СТШ) с возможностью использования бетонных смесей в производстве мелкогабаритных элементов для дорожного строительства. Для решения поставленной цели использовали доменный граншлак и сталеплавильные шлаки ООО Новолипецкого металлургического комбината (НМК), измельченные в шаровой мельнице до удельной поверхности  $3000\text{см}^2/\text{г}$ . В экспериментах производили смешивание в пропорциях: СТШ: ДГШ = 1:1; 1:2; 1:3.

В качестве щелочного компонента использовали композицию из каустической соды ( $\text{NaOH}$ ) и жидкого стекла ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \times n\text{H}_2\text{O}$ ) в пропорциях 1:1. Подвижность бетонной смеси соответствовала осадке конуса 8 см. Для определения прочности на сжатие и водопоглощения формовались кубики размером  $100 \times 100 \times 100$  мм с использованием лабораторной виброплощадки. Время уплотнения - 100 с. Образцы твердели в камере нормального твердения при температуре  $+ 20 \pm 5$  °С и влажности  $W=90 \div 95$  % в течение 28

---

суток. Вибрирование бетонной смеси позволяет получить малодефектную структуру бетона с заданными эксплуатационными свойствами.

В качестве мелкого заполнителя использовали кварцевый песок – Александровское месторождение Пензенской области. Крупный заполнитель – щебень гранитный (уральские месторождения). Для получения заданной подвижности бетонной смеси применяли воду питьевую из городского водопровода. Свойства используемых материалов приведены в таблицах 1-4.

Щелочной активатор твердения выполняет также роль пластифицирующего компонента.

Таблица №1

Химический состав сталеплавильного шлака (СТШ) НМК

MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	S	CaO	MnO	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> O	Zn	C
7,58	3,48	13,79	0,3	49,88	1,98	9,75	10,2	0,25	0,17	0,011	1,15

Химический состав доменного граншлака (ДГШ) НМК

Таблица №2

MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	CaO	MnO	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>
1,56	4,6	33,8	0,41	35,4	0,87	0,43	0,3	0,11

Таблица №3

Гранулометрический состав песка Александровского карьера

Пензенской области

Наименование остатка	Остатки, % по массе, на ситах						Модуль крупности, M <sub>кр</sub>
	5	2,5	1,25	0,63	0,315	0,16	
Частный, гр	–	1,7	26,2	220	1238	496	1,84
Частный a <sub>i</sub> , %	–	0,03	0,52	11,00	61,90	24,80	
Полный A <sub>i</sub> , %	–	0,03	0,56	11,56	73,46	98,26	

На основе предварительных испытаний [6,7] был выбран состав, показавший лучший результат, и в котором менялся только один компонент

– вяжущее, а точнее, соотношение шлаков в вяжущем. Расход материалов на  $1 \text{ м}^3$  бетонной смеси составляет:

- молотые шлаки –  $532 \text{ кг/м}^3$ ;
- песок –  $624 \text{ кг/м}^3$ ;
- щебень  $1000 \text{ кг/м}^3$ ;
- щелочной активатор твердения 8 %;
- вода питьевая, водопроводная –  $180 \text{ л/м}^3$ .

$R/Ш=0,34$

Таблица №3

Свойства гранитного щебня фр. 5 – 10 мм марки 1200

Карьероуправление – ОАО Павловскгранит

№ пп	Наименование показателя	Фактические показатели
1	Полные остатки на сите по массе, % d	94,3
	Тоже $0,5(d + D)$	58,4
	Тоже D	9,3
	Тоже $1,25 D$	0
2	Содержание зерен пластинчатой и игловатой формы, %	14,5
3	Марка щебня по прочности	1200
4	Морозостойкость, $M_{рз}$	300
5	Насыпная плотность, $\text{т/м}^3$	1,29

Бетоны, в которых большая часть крупного природного заполнителя заменена промышленными отходами металлургического производства, будут иметь экономические и экологические преимущества по сравнению с составами бетонов, изготовляемых по принятым рецептурам [8]. Кроме того, использование доменных граншлаков и шлаков сталеплавильного производства определенной крупности, может оказать дополнительное положительное влияние на свойства бетона за счет механо - химической активации поверхностного слоя введенных заполнителей. Проявляется при этом синергетический эффект от химической активации и оптимизации структуры бетонного камня.

Гидравлическое вяжущее состоящее из двух компонентов усреднялось в шаровой мельнице с керамическими шарами диаметром 50 мм в течение 4 мин.

Бетонная смесь приготавливалась в лабораторном смесительном агрегате с автоматическим фиксированием заданного времени перемешивания. Смеситель - двухвальный горизонтальный. Первоначально в смеситель загружается мелкий заполнитель и 50 % вяжущего, перемешивание - 1,5 мин, затем вводится крупный заполнитель при непрерывном вращении валов и через 2 мин дозируется оставшаяся часть вяжущего. Через 1,5 мин перемешивания вводится водный раствор щелочного активатора твердения. Время перемешивания - 1,5 мин. Общее время приготовления бетонной смеси - 6,5 мин. Затем бетонная смесь выгружается в раздаточный лоток и проверяется подвижность бетонной смеси. При соответствии заданным показателям, из бетонной смеси формируют по 9 образцов размером 100×100×100 мм каждый. Испытания проводятся в возрасте 7, 14 и 28 суток твердения в камере нормального твердения.

Испытания образцов на прочность проводились на гидравлическом прессе с системой автоматического контроля скорости нагружения и результатов испытания. Составы бетонной смеси и результаты испытаний представлены в табл. 5, 6.

Прочность на сжатие шлакощелочных бетонов через 7 день твердения составляла  $4,6 \pm 32,2$  МПа. Прочность на сжатие состава № 2 с 25% СТШ наибольшая. Она превышает контрольный состав №4 на 17,5%.

В возрасте 14 суток прочность бетонных образцов варьируется от 6,8 до 39,1 МПа. Наибольшая прочность на сжатие у состава №2 – 39,1 МПа, что превышает показатели контрольного состава № 4 на 12,2% и на 475% относительно контрольного состава №5.

В возрасте 28 суток бетоны состава №2 имеют прочностные показатели максимального значения и составляют 54,4 МПа, что превышает показатели состава №4 на 11,9%. Показатели прочности составов №3 и №4 идентичны и составляют 48,6 МПа.

Таблица 5

Наименование	Составы, расход кг/м <sup>3</sup>				
	1	2	3	Контрольный	
				4	5
Молотый ДГШ	133	399	266	532	–
Молотый СТШ	399	133	266	–	532
Песок Александровского карьера, $M_{кр} = 1,33$	624	624	624	624	624
Щебень гранитный фр. 5-10 мм	1000	1000	1000	1000	1000
NaOH + (Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> ×nH <sub>2</sub> O) 8%	43	43	43	43	43
Вода	180	180	180	180	180
Р/Ш	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34
7 суток. Прочность, МПа	13,6	32,2	24,0	27,4	4,6
14 суток Прочность, МПа	21,3	39,1	34,9	31,1	6,8
28 суток. Прочность, МПа	28,7	54,4	47,5	48,6	12,3

Это подтверждает выдвинутые предположения, что за счет оптимизации состава вяжущего можно получить синергетический эффект от смешения двух молотых шлаков. Оптимальное соотношение СТШ и ДГШ составляет 1:3. При соотношении шлаков 1:1 прочность шлакощелочного бетона в возрасте 28 суток при твердении в камере нормального твердения равна прочности контрольного состава № 4 на ДГШ.

При сравнении прочностных показателей состава № 1 и № 5 видно, что доменный гранулированный шлак способствует росту прочности в составе № 1 на 133% в возрасте 28 суток. Таким образом, формирование низкоосновных соединений C-A-S-H в результате щелочной активации молотых шлаков способствует ускорению химической реакции, которая приводит к повышению прочности.

Подобные результаты получены для бетонов на основе шлаков сталеплавильного производства с добавлением феррохромовых отходов и

твердеющих в условиях избыточного давления и температуры 90 °С (барокамера) [8-10].

Водопоглощение бетонных образцов проводили на образцах размером 100×100×100 мм. Методика соответствует ГОСТ 12730.3-78 «Бетоны. Метод определения водопоглощения». Водопоглощение бетонов является важным критерием при оценке использования гидравлического вяжущего.

В табл.6 представлены результаты испытаний, исследующих состав шлакощелочного бетона на водопоглощение.

Таблица 6

Состав	Водопоглощение, % (в возрасте)		
	1	3	7
1	5,7	5,2	4,3
2	4,2	3,8	3,7
3	5,1	4,6	4,0
4	4,8	4,3	3,9
5	8,3	7,7	5,8

Водопоглощение образцов оценивается, исходя из учета поглощенной воды в процентах от первоначальной массы сухого образца за время экспозиции.

Наименьшее значение водопоглощения характерно для всех временных интервалов экспозиции для состава № 2, что на 7,5% меньше контрольного состава № 4. Все зависимости, полученные при испытании составов на водопоглощение в ранние сроки твердения в точности повторяют изменения прочности на сжатие.

Исходя из анализа полученных комплексных данных по оптимизации состава гидравлического вяжущего, видно, что состав №2 (СТШ: ДГШ=1:3) является оптимальным для получения максимальной прочности в возрасте 28 суток и минимального значения водопоглощения в возрасте 7 суток.

### **Выводы.**

1. Предел прочности на сжатие разработанного шлакощелочного бетона на основе молотых доменных граншлаков и шлаков от производства стали

варьируется от 28,7 до 54,4 МПа, что, соответствует требованиям по прочности к мелкогазмерным элементам (тротуарная плитка, бортовой камень, стеновой блок);

2. Водопоглощение всех исследуемых составов в ранние сроки твердения составляет 3,7-5,8%. Значение - меньше 6%, что соответствует требованиям нормативной документации, предъявляемой к мелкогазмерным элементам.

3. Замена в вяжущем части молотого доменного граншлака молотым шлаком сталеплавильного производства способствует упорядочиванию грансостава порошковой фазы [9-10], в результате чего реологические свойства матрицы от действия щелочного модификатора структуры бетонов меняются [11-13]. Этим обеспечивается высокая прочность бетонов с минимальной пористостью, что подтверждается испытаниями на водопоглощение[12-15].

4. Молотый СТШ до удельной поверхности 3000 см<sup>2</sup>/г является реакционно-активным материалом [11], взаимодействующим с щелочью активатора твердения, что в конечном случае приводит к увеличению прочности на сжатие композиционного материала. Удельный расход СТШ на единицу прочности при сжатии в составе № 5 составляет 43,3 кг/МПа, что выше значения предлагаемого (оптимального) состава № 2 (9,8 кг/МПа) в 4,4 раза.

4. Не все тонкомолотые минеральные вещества и побочные продукты различных производств пригодны для широкого использования в комплексном вяжущем. Необходимо производить проверку на реологические свойства матрицы вяжущего, состоящей из тонкомолотых шлаков различного производства [13].

## Литература

1. Wang, S.-D., Scrivener, K.L. and Pratt, P. 1994. Factors Affecting the Strength of Alkali-Activated Slag. *Cement and Concrete Research*, 24, 1033-1043. doi.org/10.1016/0008-8846(94)90026-4.
  2. Cheng, T. and Chiu, J. (2003) Fire-Resistant Geopolymer Produced by Granulated Blast Furnace Slag. *Minerals Engineering*, 16, pp. 205-210. doi.org/10.1016/S0892-6875(03)00008-6.
  3. Bădănoiu, A.I., Al-Saadi, T.H.A. and Voicu, G. 2015. Synthesis and Properties of New Materials Produced by Alkaline Activation of Glass Cullet and Red Mud. *International Journal of Mineral Processing*, 135, pp.1-10. doi.org/10.1016/j.minpro.2014.12.002.
  4. Provis, J. and Van Deventer, J. (2007) Geopolymerisation Kinetics. 2. Reaction Kinetic Modelling. *Chemical Engineering Science*, 62, 2318-2329.
  5. Фиговский О.Л. Кудрявцев П. Г. Жидкое стекло и водные растворы силикатов, как перспективная основа технологических процессов получения новых нанокomпозиционных материалов. // Инженерный вестник Дона. 2014. № 2. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2014/2448.
  6. Романенко И.И., Петровнина И.Н., Романенко М.И. Модифицирование вяжущего тонкомолотыми компонентами // Дневник науки, 2018, № 2. URL: dnevnikaui.ru/index.php/number2-2018/tehnicheskie-nauki-2-2018.
  7. Романенко И.И., Петровнина И.Н. Влияние модификаторов структуры шлакощелочного вяжущего на трещинообразование. // Инженерный вестник Дона, 2021. №7. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n7y2021/7076.
  8. Lee, N. and Lee, H. 2013. Setting and Mechanical Properties of Alkali-Activated Fly Ash/Slag Concrete Manufactured at Room Temperature. *Construction and Building Materials*, 47, 1201-1209.
-

9. Lee, N., Jang, J. and Lee, H. 2014. Shrinkage Characteristics of Alkali-Activated Fly Ash/Slag Paste and Mortar at Early Ages. *Cement and Concrete Composites*, 53, 239-248.

10. Yao, X., Yang, T. and Zhang, Z. 2016. Compressive Strength Development and Shrinkage of Alkali-Activated Fly Ash-Slag Blends Associated with Efflorescence. *Materials and Structures*, 7, 2907-2918. doi.org/10.1617/s11527-015-0694-3.

11. Калашников В.И. Что такое порошково - активированный бетон нового поколения // *Строительные материалы*. 2012. № 6. С.1-2.

12. Villa, C., et al. 2010. Geopolymer Synthesis Using Alkaline Activation of Natural Zeolite. *Construction and Building Materials*, 24, 2084-2090. doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.04.052.

13. Курочка П.Н., Гаврилов А.В. Бетоны на комплексном вяжущем и мелком песке // *Инженерный вестник Дона*, 2013, № 1. URL: ivdon.ru/magazine/archive/nly2013/1562.

14. Zheng, G., et al. 2015. Alkali-Activation Reactivity of Chemosynthetic  $Al_2O_3-2SiO_2$  Powders, Their  $^{27}Al$ , and  $^{29}Si$  Magic-Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance Spectra. *Particuology*, 22, pp. 151-156. doi.org/10.1016/j.partic.2014.10.006

15. Atiş, C.D., et al. 2009. Influence of Activator on the Strength and Drying Shrinkage of Alkali-Activated Slag Mortar. *Construction and Building Materials*, 23, pp. 548-555.

### References

1. Wang, S.-D., Scrivener, K.L. and Pratt, P. 1994. *Cement and Concrete Research*, 24, pp. 1033-1043. doi.org/10.1016/0008-8846(94)90026-4.

2. Cheng, T. and Chiu, J. 2003. *Minerals Engineering*, 16, pp. 205-210. doi.org/10.1016/S0892-6875(03)00008-6.

3. Bădănoiu, A.I., Al-Saadi, T.H.A. and Voicu, G. 2015. International Journal of Mineral Processing, 135, pp.1-10. doi.org/10.1016/j.minpro.2014.12.002.
  4. Provis, J. and Van Deventer, J. (2007) Chemical Engineering Science, 62, pp.2318-2329.
  5. Figovskij O.L. Kudryavcev P. G. Inzhenernyj vestnik Dona, 2014. № 2. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2014/2448.
  6. Romanenko I.I., Petrovnina I.N., Romanenko M.I. Dnevnik nauki, 2018, № 2. URL: dnevniknauki.ru/index.php/number2-2018/tekhnicheskie-nauki-2-2018.
  7. Romanenko I.I., Petrovnina I.N. Inzhenernyj vestnik Dona, 2021. №7. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n7y2021/7076.
  8. Lee, N. and Lee, H. 2013. Construction and Building Materials, 47, pp. 1201-1209.
  9. Lee, N., Jang, J. and Lee, H. 2014. Cement and Concrete Composites, 53, pp. 239-248.
  10. Yao, X., Yang, T. and Zhang, Z. 2016. Materials and Structures, 7, pp. 2907-2918. doi.org/10.1617/s11527-015-0694-3.
  11. Kalashnikov V.I. Stroitel'nye materialy. 2012. № 6. pp.1-2.
  12. Villa, C., et al. (2010). Construction and Building Materials, 24, pp. 2084-2090. doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.04.052.
  13. Kurochka P.N., Gavrilov A.V. Inzhenernyj vestnik Dona, 2013, № 1. URL: ivdon.ru/magazine/archive/nly2013/1562.
  14. Zheng, G., et al. 2015. Particuology, 22, pp. 151-156. doi.org/10.1016/j.partic.2014.10.006
  15. 15. Atiş, C.D., et al. 2009. Construction and Building Materials, 23, pp. 548-555.
-