

В печать
18.02.2021г.

На правах рукописи

Конев Олег Борисович



**БЫСТРОТВЕРДЕЮЩИЕ ШЛАКОЩЕЛОЧНЫЕ ВЯЖУЩИЕ И
БЕТОНЫ НА ОСНОВЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ШЛАКОВ ДЛЯ ИЗДЕЛИЙ, ФОРМУЕМЫХ
ПОЛУСУХИМ ПРЕССОВАНИЕМ**

05.23.05 – строительные материалы и изделия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Макеевка – 2020

Работа выполнена на кафедре технологий строительных конструкций, изделий и материалов ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры», г. Макеевка.

Научный руководитель: **Ефремов Александр Николаевич**, доктор технических наук, профессор, ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры», профессор кафедры технологий строительных конструкций, изделий и материалов.

Официальные оппоненты: **Федоркин Сергей Иванович**, доктор технических наук, профессор, ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского», директор Академии строительства и архитектуры, заведующий кафедрой строительного инжиниринга и материаловедения.

Назарова Антонина Васильевна, кандидат технических наук, доцент, старший научный сотрудник, ГОУ ВО Луганской народной республики «Луганский государственный университет имени Владимира Даля», профессор кафедры городского строительства и хозяйства.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования «Донской государственный технический университет».

Защита состоится «22» апреля 2021 г. в 13.00 часов на заседании диссертационного совета Д 01.006.02 при ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры» по адресу: 286123, г. Макеевка, ул. Державина, 2, зал заседаний ученого совета. Тел. факс: +38 (062) 343-7033, e-mail: d01.006.02@donnasa.ru

Автореферат разослан « » 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного
совета Д 01.006.02



Лахтарина Сергей Викторович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Шлакощелочные вяжущие являются одними из наиболее эффективных безклинкерных композиций по многим факторам: активности, технологии, долговечности, себестоимости. В настоящее время досконально изучены и широко применяются шлакощелочные бетоны на вяжущих, основой которых являются молотые доменные гранулированные шлаки и щелочные компоненты – водные растворы NaOH , Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2$. Наиболее высокой прочностью, 70–120 МПа, характеризуются вяжущие, затворенные низкомодульными жидкими стеклами с силикатным модулем $M_s=1-2$. Однако промышленностью такие стекла практически не производятся. При использовании выпускаемых стекол с силикатным модулем 2,6–3,4 активность шлакощелочных вяжущих снижается в 2–3 раза. Поэтому силикатный модуль стекла понижают раствором NaOH . Кроме того, сдерживающим фактором широкого внедрения шлакощелочных бетонов на основе низкомодульных жидких стекол и молотых доменных граншлаков являются короткие сроки схватывания, составляющие 5–20 минут. Это существенно ограничивает возможность их применения.

В последние 10–30 лет в черной металлургии, с целью извлечения металла и утилизации, приступили к широкой переработке отвалных сталеплавильных шлаков. Она включает дробление, магнитную сепарацию металлизированных составляющих, рассев шлака на фракции для строителей. При этом образуется песчано-щебенистая смесь фракции 0–8(10) мм, которая пользуется незначительным спросом у потребителей из-за большого, до 40%, содержания пылевидной фракции менее 0,16 мм, появление которой является следствием силикатного распада минералов шлаков и состоит, в основном, из $\gamma\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$.

Работа выполнена по плану госбюджетной темы № 0117Д000265 «Ресурсо- и энергосберегающие технологии производства эффективных строительных материалов и изделий на основе отходов промышленности Донбасса».

Степень разработанности темы исследования. Шлакощелочные вяжущие предложены В.Д. Глуховским и И.А. Пашковым. В разработке и исследовании принимали участие их ученики: П.В. Кривенко, Р.Ф. Рунова, Л.А. Шейнич, Е.К. Пушкарева, Г.С. Ростовская, А.Н. Ефремов, В.И. Гоц, В.А. Пахомов, И.Ю. Петренко и др., а также российские и зарубежные исследователи: Н.Р. Рахимова, А.Д. Цыремпилов, Т.М. Петрова, В.П. Хвастунов, М.Ю. Малькова, J. Davidovits, A. Fernandez-Jimenez, A. Palomo. Одновременно рядом ученых (В.В. Константинов, Г.Т. Пужанов, М.А. Матвеев, А.П. Зосин, Б.И. Гуревич и др.) разработана технология высокопрочных вяжущих и бетонов на основе молотого кислого доменного граншлака и жидкого стекла с силикатным модулем 2,0. Такое вяжущее было названо ими шлакосиликатным. Однако, как установлено А.Н. Ефремовым, при использовании свежемолотого основного доменного граншлака такие вяжущие характеризуются короткими сроками схватывания.

О.Н. Петропавловский исследовал вяжущие и виброформованные бетоны на основе отвалных сталеплавильных шлаков. В качестве щелочных компонентов он использовал растворы гидроксида, карбоната и метасиликата натрия ($M_s=1$) и получил вяжущие средней активности. Однако, А.Н. Ефремов ранее показал, что

искусственно закристаллизованный прогревом при 800°С доменный граншлак в композициях с гидроксидом и карбонатом натрия не твердеет, а с метасиликатом дает невысокую, 12–15 МПа, прочность при сжатии.

Изысканию материалов, способных заменить кремнефтористый натрий, как отвердитель в составах жаростойких бетонов, посвящен ряд работ К.Д. Некрасова, А.П. Тарасовой и др. Ими установлена возможность получения бетонов с исходной прочностью 10–20 МПа при применении в качестве отвердителей самораспадающихся феррохромового и марганцовистого шлаков. Однако и такие композиции характеризуются концом схватывания до 20 минут, что объясняется наличием в шлаках 5–7% β -2CaO·SiO₂. В отвалных шлаках, особенно гидростабилизированных, этот минерал либо гидратирован, либо подвергся силикатному распаду β -2CaO·SiO₂ → γ -2CaO·SiO₂.

Работами В.Д. Глуховского, Р.Ф. Руновой, Л.А. Шейнича и др. показано, что дисперсные метастабильные вещества при затворении водой и последующем прессовании конденсируются в прочный водостойкий камень (контактно-конденсационное твердение).

Цель исследования – теоретически и экспериментально установить закономерности твердения вяжущих из дисперсных отвалных металлургических шлаков и промышленного жидкого стекла, изучить зависимости технологических и эксплуатационных свойств прессованных бетонов и на этой основе разработать технологию изготовления мелкоштучных изделий.

Задачи исследования:

- изучить химико-минералогический состав и его влияние на устойчивость структуры и физико-механические свойства отвалных доменного, мартеновского и электросталеплавильного шлаков;
- исследовать технологические и физико-механические свойства жидкостекольных вяжущих на основе пылевидной (менее 0,16 мм) части шлаков после твердения в нормальных условиях, пропаривания и автоклавирования;
- для целенаправленного управления процессами образования гидравлической связки установить структурно-фазовые изменения вяжущих при твердении в различных условиях;
- определить основные факторы влияния на технологию бетонов полусухого прессования, исследовать их эксплуатационные свойства, определить рациональные области применения бетонов;
- разработать технологическую инструкцию на изготовление мелкоштучных изделий методом полусухого прессования, осуществить опытно-промышленное внедрение и определить технико-экономическую эффективность производства изделий.

Объект исследования – закономерности зависимости технологических и эксплуатационных свойств бетонов от вида металлургических отвалных шлаков.

Предмет исследования – шлакощелочные вяжущие и бетоны на жидком стекле и отвалных металлургических шлаков.

Научная новизна полученных результатов:

- теоретически и экспериментально доказана возможность получения на основе вяжущих из пылеватых составляющих отвалных доменного, электростале-

плавильного и мартеновского шлаков, затворенных жидким стеклом, бетонов полусухого прессования марок по прочности при сжатии 100–200;

– установлены закономерности структурообразования вяжущих и показано, что шлакобетоны быстро твердеют при пропаривании и автоклавировании, способны к длительному твердению при нормальных условиях и в воде, увеличивая в течение трех лет прочность при сжатии соответственно в 1,9–2,4 и 1,7–3,7 раза;

– установлено, что бетоны характеризуются удовлетворительной морозостойкостью (25–50 циклов), могут применяться при нагреве до 800–900°C, обладают высокой коррозионной стойкостью в растворах солей сульфатов натрия, магния, кальция и слабо концентрированной соляной кислоте.

Теоретическая и практическая значимость работы:

– дополнены представления о процессах гидратации и твердения, фазовом составе продуктов твердения шлакощелочных вяжущих на основе отвальных металлургических шлаков и жидкого стекла, что позволяет рационально проектировать составы бетонов;

– впервые разработана технология бетонов полусухого прессования на вяжущих из пылевидных (без помола) составляющих отвальных доменного, электросталеплавильного и мартеновского шлаков, затворенных промышленным высокомолекулярным ($M_s=2,8-2,9$) жидким стеклом;

– для направленного выбора областей применения и прогнозирования долговечности изучены основные эксплуатационные свойства бетонов: морозостойкость, коррозионная стойкость, жаро- и термическая стойкость.

Методология и методы исследования. Методологической основой диссертационного исследования послужили основные положения теории композиционных материалов и строительного материаловедения в области шлакощелочных вяжущих и бетонов с использованием металлургических шлаков.

Исходные материалы и процессы структурообразования вяжущих исследовались методами химического, рентгенофазового и дериватографического анализов. Физико-механические свойства вяжущих и бетонов изучались с применением стандартных и общепринятых методов. Оптимальные соотношения компонентов бетонов определялись с использованием экспериментально-статистического метода моделирования.

Положения, выносимые на защиту:

– обоснование возможности технологически приемлемого производства мелкоштучных изделий способом полусухого прессования бетонов на основе кристаллических металлургических шлаков и высокомолекулярного промышленного жидкого стекла;

– закономерности влияния технологических параметров формовочных смесей на прочность бетонов при сжатии;

– данные рентгенофазового и дериватографического анализов об особенностях структурообразования шлакощелочных вяжущих на основе отвальных пылевидных металлургических шлаков и высокомолекулярного жидкого стекла после твердения в нормальных условиях и при пропаривании;

– результаты исследования основных эксплуатационных свойств оптимальных составов бетонов: морозо- и коррозионной стойкости, жаро- и термической стойкости;

– результаты апробации исследования и параметров технологии производства мелкоштучных изделий методом полусухого прессования.

Степень достоверности и апробация результатов работы. Достоверность полученных результатов базируется на основных законах строительного материаловедения и физической химии силикатов, на применении стандартных методов исследований, высокой воспроизводимости полученных результатов, которые не противоречат данным, приведенным в публикациях по близкой тематике.

Основные положения диссертации представлены на: научных семинарах кафедры технологий строительных конструкций, изделий и материалов ДонНАСА (2012–2020 гг.); Международной конференции молодых ученых, аспирантов, студентов (г. Макеевка, ДонНАСА, 2013 г., 2016 г., 2019 г.); Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы физико-химического материаловедения» (30 сентября – 4 октября 2013 г., г. Макеевка); Пятой международной научно-практической конференции «Строительство и Архитектура. «Научно-техническое творчество молодежи – путь к обществу, основанному на знаниях»» (26–28 июня 2013 г., Москва), 2013; Международной научно-практической конференции «Современное состояние и перспективы развития инженерно-экологических систем, строительных технологий, материалов и качества в строительстве», гос. строит. ун-т, Ростов-на-Дону 2015; XIX Международной межвузовской научно-практической конференции студентов, магистрантов, аспирантов и молодых учёных (27–29 апреля 2016 г., МГСУ, Москва); XIX Международной межвузовской научно-практической конференции студентов, магистрантов, аспирантов и молодых учёных «Строительство – формирование среды жизнедеятельности» (26–28 апреля 2017 г., МГСУ, Москва); Научные чтения памяти доцента кафедры технологий строительных конструкций, изделий и материалов А. Д. Лазько: доклады международной конференции «Строительство – формирование среды жизнедеятельности» (27 декабря 2018 г., г. Макеевка).

Публикации. Основные положения диссертации опубликованы автором самостоятельно и в соавторстве в 13 научных работах, в том числе пять публикаций – в рецензируемых научных изданиях, входящих в перечень специализированных журналов, утвержденных ВАК МОН ДНР, восемь публикаций – по материалам научных конференций.

Структура и объем диссертации: диссертационная работа состоит из введения, пяти разделов, заключения, списка использованных источников и трех приложений. Диссертация изложена на 132 страницах, в том числе 120 страницы основной части, 12 страниц приложений и содержит 17 рисунков и 41 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследований, сформулированы научная гипотеза, цель и задачи исследований, изложены основные научные ре-

зультаты, показано их практическое значение и область применения, приведена информация об апробации, структуре и объеме диссертации.

В первом разделе выполнен аналитический обзор литературы по проблеме утилизации отвальных металлургических шлаков. Проанализированы современные тенденции в технологии вяжущих и бетонов с использованием техногенного сырья, приведен краткий обзор исследований по шлакощелочным вяжущим и бетонам – наиболее перспективным материалам на основе попутных продуктов сталеплавильного производства. Сформулированы теоретические предпосылки и основные направления исследований.

Научная гипотеза исследования: при использовании в течение 30–60 минут после схватывания жидкостекольные мелкозернистые песчано-щебенистые смеси из сталеплавильных шлаков должны сохранять пластичность, достаточную для формования плотных изделий методом полусухого прессования. Прессование даст необходимую плотность бетону и восстановит по контактно-конденсационному механизму коагуляционные связи, что обеспечит дальнейшее твердение изделий.

Во втором разделе приведены основные физико-химические и механические свойства исходных материалов, изложены методы проведения исследований.

В качестве основного щелочного компонента использовалось натриевое жидкое стекло с силикатным модулем 2,9 и плотностью от 1,2 до 1,4 г/см³. В отдельных опытах применялось жидкое стекло с силикатным модулем $M_s=1-2$, понижение которого производилось добавлением соответствующего количества раствора гидроксида натрия.

В качестве шлакового компонента вяжущих использовались пылеватая часть отвальных мартеновского, электросталеплавильного и доменного шлаков завода «Донецксталь - металлургический завод» с зернами менее 0,16 мм, отсеянных из полученных на дробильно-сортировочном комплексе «Амком» соответствующих песчано-щебенистых смесей фракции 0–8(10) мм с содержанием фракции менее 0,16 мм 25–35%. Дисперсность пылеватой части шлаков соответствовала проходу через сито 0,08 мм в пределах 60–70%. В сравнительных исследованиях применялся молотый доменный гранулированный шлак Енакиевского металлургического завода с остатком на сите 0,08 мм 8–10%. Шлаки отбирались на участках отвалов со сроком хранения не менее 1–2 года, т.е. прошедшие стадию распада.

Исследование химического и зернового составов шлаков показало, что содержание песчаной и, особенно, пылеватой фракций связано с модулем основности шлаков. Чем выше модуль основности шлака, тем в большей степени он подвергся силикатному распаду при охлаждении и хранении в отвалах, тем выше содержание пылеватой фракции.

В пылеватой фракции проб превалирует $\gamma-2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, присутствует также гидроксид кальция, образовавшийся, вероятно, вследствие гидратации свободной извести. В песчано-щебенистых смесях содержание распавшегося $\gamma-2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ значительно ниже и не обнаружено $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

В щебенистых пробах $\gamma-2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ отсутствует, основным минералом является стабильные ранкинит, геленит и окерманит (таблица 1).

Таблица 1 – Минералогический состав шлаков

Особенности пробы	Обнаруженные минералы	Межплоскостные расстояния, нм (относительная интенсивность)
Пылевидная	γ -2CaO·SiO ₂	0,273 (10); 0,300 (9); 0,180 (6); 0,175 (6)
	2CaO·MgO·2SiO ₂ (окерманит)	0,287 (4); 0,309 (3); 0,204 (3)
	Ca(OH) ₂	0,263 (2); 0,491 (2); 0,193 (1); 0,180 (1)
Сепарированная песчано-щебенистая смесь	γ -2CaO·SiO ₂	0,273 (6); 0,300 (6); 0,180 (4); 0,175 (4)
	2CaO·MgO·2SiO ₂ (окерманит)	0,287 (4); 0,309 (3); 0,204 (3)
	3CaO·2SiO ₂ (ранкинит)	0,314 (4); 0,268 (4); 0,376 (3); 0,255 (2)
	2CaO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ (геленит)	0,176 (3); 0,283 (3); 0,243 (2); 0,229(2)
Сепарированный щебень	2CaO·MgO·2SiO ₂ (окерманит)	0,287 (4); 0,309 (3); 0,204 (3)
	3CaO·2SiO ₂ (ранкинит)	0,314 (8); 0,268 (8); 0,376 (7); 0,255 (6)
	2CaO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ (геленит)	0,176 (5); 0,283 (5); 0,243 (3); 0,229(3)

Исследована способность отдельных фракций шлаков к силикатному распаду (выдержка 28 суток в дистиллированной воде с последующей обработкой в автоклаве при давлении пара 0,2 МПа в течение 6 часов). Установлено, что все пробы шлаков практически не подвержены дополнительному силикатному распаду – потеря массы песчано-щебенистых смесей при просеивании после обработки в автоклаве колеблется в пределах 1,3–2,7%. Марка щебней по дробимости колеблется от 300 до 800, морозостойкость – свыше 25 циклов.

Химический состав материалов определялся по методикам ГОСТ 8269.1.

Минералогический состав исходных материалов и вяжущих изучался методом рентгенофазового анализа на установке УРС-50 ИМ. Съемка рентгенограмм проводилась в монохроматическом Cu K_α излучении при скорости вращения счетчика и образца 2 град. в минуту. Расшифровка рентгенограмм производилась по международной картотеке JCPDS сравнением полученных данных с характеристиками минералов, приведенными в литературе.

Дифференциальные термический и термогравиметрический анализы проводились на дериватографе Q – 1500 (Венгрия) с печью, которая прогревалась до температуры 900°C со скоростью 10°C в минуту. В качестве эталона использовали прокаленный технический глинозем (корунд).

Сроки схватывания и активность вяжущих испытывались в соответствии с ГОСТ 310.3 и ГОСТ 310.4.

Физико-механические испытания вяжущих выполняли на образцах 2x2x2 см, изготовленных из теста нормальной плотности (ГОСТ 310.3). Уплотнение образцов

производилось на стандартной лабораторной виброплощадке, время вибрации составляло 15–20 с (ГОСТ 310.4).

Бетонные образцы-цилиндры диаметром 5 и 7 см с высотой, соответствующей диаметру, изготавливались полусухим двухсторонним прессованием. Образцы твердели в нормальных условиях, при пропаривании и автоклавировании. Тепловлажностная обработка образцов в основных исследованиях проводилась по режиму: 2 часа – предварительная выдержка, 2 часа – нагрев, 6 часов – изотермический прогрев, 3–5 часов – охлаждение. Температура изотермической выдержки при пропаривании составляла 90 ± 2 °С, при автоклавировании – 173°С.

Контроль прочности образцов при сжатии осуществлялся по ГОСТ 10180, а средняя плотность и открытая пористость определялись по ГОСТ 2409.

Морозостойкость щебней определялась с использованием раствора сульфата натрия (ГОСТ 4166) по ускоренной методике ГОСТ 7392, а марка по морозостойкости – по ГОСТ 8267. Исследования остальных свойств заполнителей проводились по методикам ГОСТ 8269.0.

Исследование коррозионной стойкости бетонов осуществлено по методике НИИЖБ по изменению прочности при сжатии. Для испытания бетонов на морозостойкость и стойкость при длительном твердении применялись образцы-цилиндры диаметром 7 см, при испытании на коррозионную стойкость – цилиндры диаметром 5 см.

Оптимизация многофакторных математических моделей выполнена по результатам экспериментов в соответствии с принципами математического планирования и статистического анализа. Для проверки достоверности результаты испытаний обрабатывались на ПЭВМ методами математической статистики с доверительной вероятностью 0,95.

Отдельные методики проведения исследований изложены в соответствующих разделах работы.

В третьем разделе приведены результаты экспериментальных исследований процессов гидратации и твердения вяжущих, основных технологических и физико-механических свойств бетонов полусухого прессования.

Установлено, что нормальная густота вяжущих на основе кристаллических шлаков существенно превышает нормальную густоту теста вяжущих, например, из молотого доменного граншлака (таблица 2). Если ее величину рассчитывать по отношению массы воды, содержащейся в жидком стекле, к сумме масс шлаков и силиката натрия жидкого стекла, то нормальная густота вяжущих на отвальных шлаках в 1,56–1,80 превышает аналогичный показатель вяжущего на молотом доменном граншлаке (при плотности 1,3 г/см³ концентрация силиката натрия с силикатными модулями 1,2 и 2,8 равна соответственно: 27, 27,4 и 28%). Наиболее вероятным объяснением этого является значительное разрыхление поверхности частиц отвальных шлаков при силикатном распаде, в результате чего требуется значительно больше жидкости для заполнения трещин и образования пленок вокруг зерен шлаков, выполняющих роль «гидродинамической смазки».

Таблица 2 – Зависимость нормальной густоты, сроков схватывания и активности вяжущих нормального твердения в течение 28 суток от силикатного модуля жидких стекол плотностью 1,30 г/см³

Вид шлака вяжущего	M _s	Нормальная густота, %	Время схватывания, мин.		Прочность при сжатии, МПа
			начало	конец	
Молотый доменный граншлак	1,0	21,0	5,0	6,0	77,6
	2,0	21,4	7,0	9,0	76,2
	2,8	22,0	12	18	38,4
Отвальный доменный	1,0	34,3	20	26	16,2
	2,0	35,0	25	30	16,6
	2,8	36,2	32	40	18,4
Электростале-плавильный	1,0	35,0	14	18	14,1
	2,0	35,5	15	20	16,0
	2,8	36,2	17	23	21,0
Мартеновский	1,0	36,1	18	24	9,9
	2,0	37,0	20	28	10,2
	2,8	37,9	23	30	11,2

Сроки схватывания всех вяжущих с повышением силикатного модуля от 1 до 2,8 увеличиваются, но при использовании молотого доменного граншлака они остаются неприемлемо короткими: начало 5–12, конец 6–18 мин. Композиции на отвальных шлаках также быстро схватываются, но, например, при силикатном модуле 2,8 они существенно удлиняются: начало до 17–32, конец до 23–40 мин.

При применении в качестве компонента вяжущего молотого доменного граншлака и изменении силикатного модуля жидкого стекла от 1 до 2 бетон имеет высокую прочность – 76,2–77,6 МПа. Дальнейшее повышение силикатного модуля до 2,8 снижает прочность примерно вдвое. Замена молотого граншлака дисперсными отвальными шлаками ведет к значительному падению активности вяжущих, но она максимальна уже при силикатном модуле жидкого стекла – 2,8 и колеблется в пределах 11,2–21 МПа.

Рентгенофазовый и дериватографический анализы показали, что основными продуктами твердения вяжущих из отвальных шлаков являются практически одни и те же соединения. Поэтому на рисунке 1 приведены результаты исследования вяжущих на основе электросталеплавильного шлака, в диссертации аналогичные данные приведены для отвальных доменного и мартеновского шлаков.

Основные продукты гидратации электроплавильного шлака при пропаривании представлены тоберморитовой фазой состава $5\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($d=0,305; 0,287; 0,187$ нм), высокоосновным гидросиликатом кальция $2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{A})$ ($d= 0,395; 0,354; 0,287$ нм), что подтверждается на кривой ДТА эндоэффектами

при 20–100°C, 350–400°C, 500–700°C. Присутствует также железистый гидрогранат $3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($d=0,143$; $0,251$; $0,314$ нм).

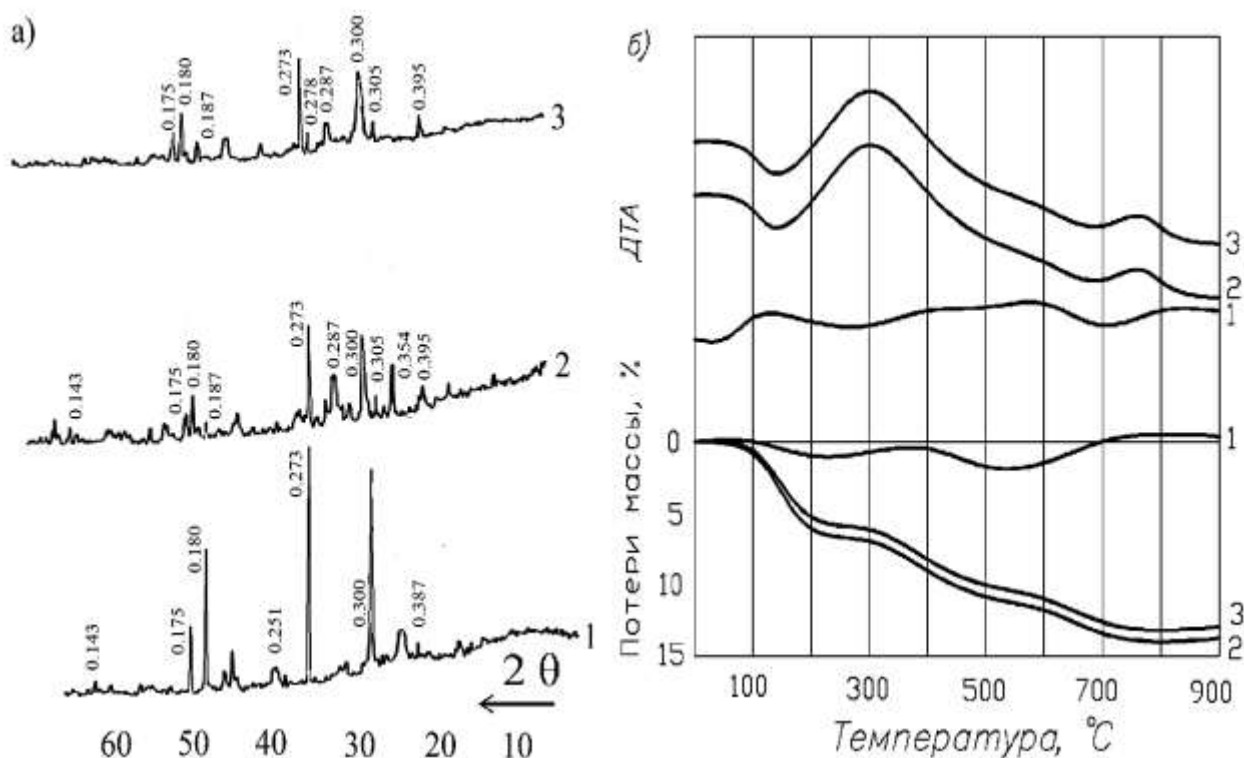


Рисунок 1 – Рентгенограммы (а) и дериватограммы (б) камня вяжущих на основе электросталеплавильного шлака: 1 – исходный шлак; 2 и 3 – цементный камень соответственно после пропаривания и твердения в нормальных условиях.

После твердения в нормальных условиях в течение 28 суток кристаллические новообразования дают менее интенсивные отражения. Однако на рентгенограммах четко фиксируются отражения тоберморита ($d=0,305$; $0,278$; $0,187$ нм). В отличие от пропаренных образцов высокоосновный гидросиликат кальция $5\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (А) и гидрогранат не обнаружены. На кривых ДТА появляется экзоэффект кристаллизации тоберморита в $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ при температуре 700–760°C, что свидетельствует о снижении основности гидросиликатов кальция по сравнению с пропаренными образцами.

Анализ кривых потерь массы указывает на невысокую степень гидратации шлаковых минералов. После пропаривания и нормального твердения потери массы составляют 10–13%.

Дальнейшие исследования технологических свойств выполнены на бетонных образцах-цилиндрах диаметром и высотой 5 см с использованием только отвалных шлаков. Бетоны имели состав, % массы: пылеватая фракция менее 0,16 мм – 35%, шлаки 0,16–5 мм – 65%, расход жидкого стекла с $M_s=2,8$ и плотностью $1,3 \text{ г/см}^3$ – 15% от массы сухой смеси.

В производственных условиях неизбежен промежуток времени перемешивания смеси после приготовления до формования изделий. Обычно он составляет

не более часа. Поэтому проведены исследования влияния времени выдержки бетонной смеси с момента схватывания вяжущего до момента прессования на прочность бетонов. Их результаты, приведенные на рисунке 2, показывают, что выдержка смесей в течение 30–60 минут после схватывания вяжущих снижает прочность бетонных образцов соответственно на 15–25 и 38–40%. Т.е. в течение первых 30 минут после схватывания или 47–60 минут после затворения смеси, изделия должны быть заформованы.

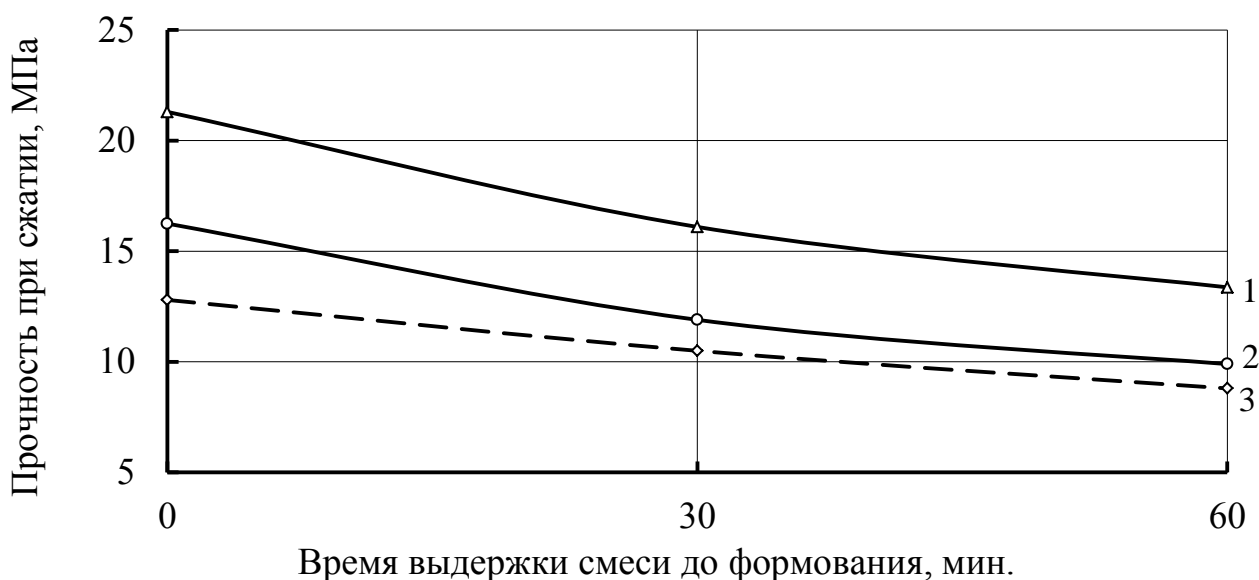


Рисунок 2 – Влияние времени предварительной выдержки смеси на прочность прессованных бетонов на основе пылеватой фракции отвалных шлаков: 1 – электросталеплавильного; 2 – доменного; 3 – мартеновского.

Концентрация или плотность жидкого стекла – один из основных технологических факторов, влияющих на активность шлакощелочных вяжущих. Результаты исследования влияния плотности жидкого стекла на прочность бетонов приведены на рисунке 3. Они свидетельствуют о том, что с увеличением плотности жидкого стекла до $1,3 \text{ г/см}^3$ прочность бетонов на всех шлаках растет. При дальнейшем увеличении плотности происходит снижение прочности, особенно существенное при плотности $1,4 \text{ г/см}^3$. Связано это, вероятно, с увеличением вязкости и снижением реакционной способности стекла.

Влияние расхода тонкодисперсных шлаков более существенно. С увеличением их расхода с 15 до 35% от массы сухой смеси также происходит прямо пропорциональный рост прочности бетонов. Прирост прочности составляет 27–31% (рисунок 5). При дальнейшем повышении расхода пылеватой фракции прирост прочности замедляется. К тому же выпрессовка образцов часто ведет к появлению горизонтальных трещин.

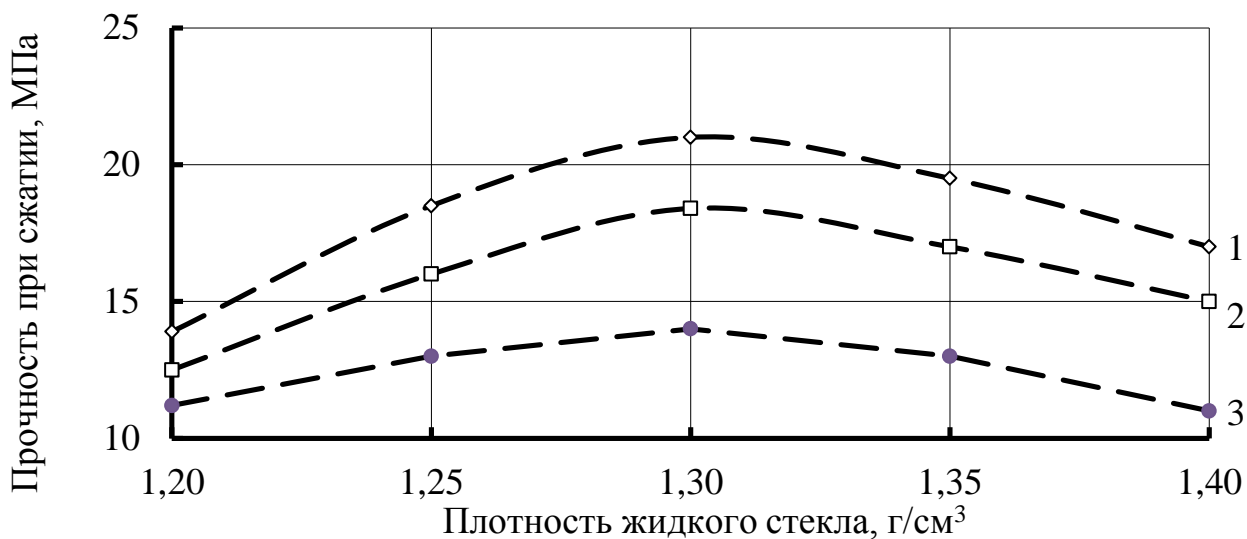


Рисунок 3 – Влияние плотности жидкого стекла на прочность прессованных бетонов из пылеватой фракции отвальных шлаков: 1 – электросталеплавильного; 2 – доменного; 3 – мартеновского.

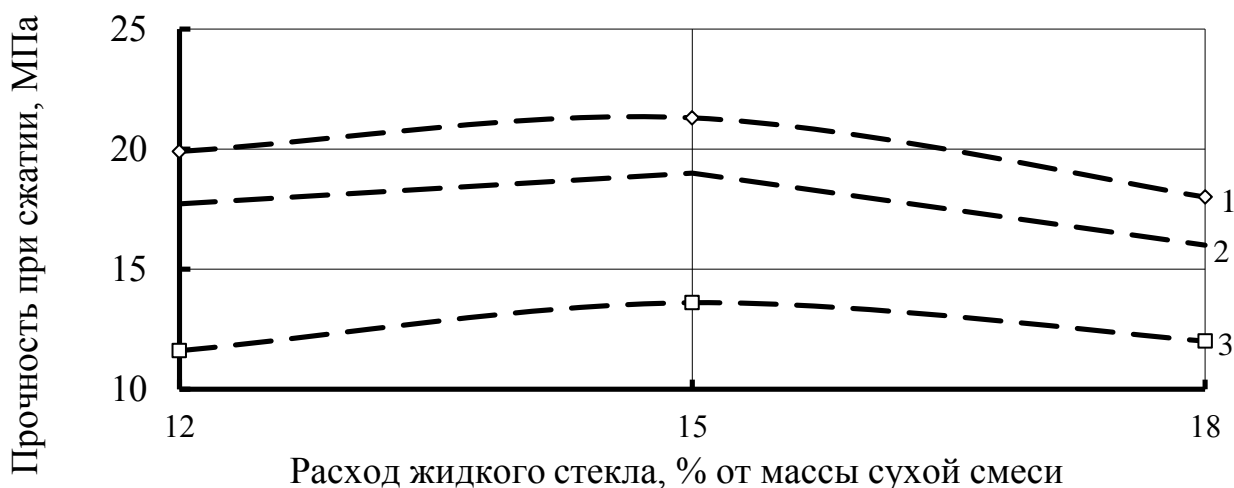


Рисунок 4 – Влияние расхода жидкого стекла на прочность прессованных бетонов из пылеватой фракции отвальных шлаков: 1 – электросталеплавильного; 2 – доменного; 3 – мартеновского.

Важными технологическими характеристиками прессованных смесей являются влажность и расход тонкодисперсной составляющей. Эти параметры смесей определяют их формуемость и плотность бетона, с которыми взаимосвязана прочность. Зависимость прочности бетонов от указанных факторов показана на рисунках. Данные, приведенные на рисунке 4, показывают, что увеличение расхода жидкого стекла от 12 до 15% от массы сухих материалов (влажность смесей изменяется соответственно с 6,6 до 10,8%) ведет к прямо пропорциональному ро-

сту прочности образцов на 7–21%. Дальнейшее повышение расхода жидкого стекла до 18% вызывает снижение прочности.

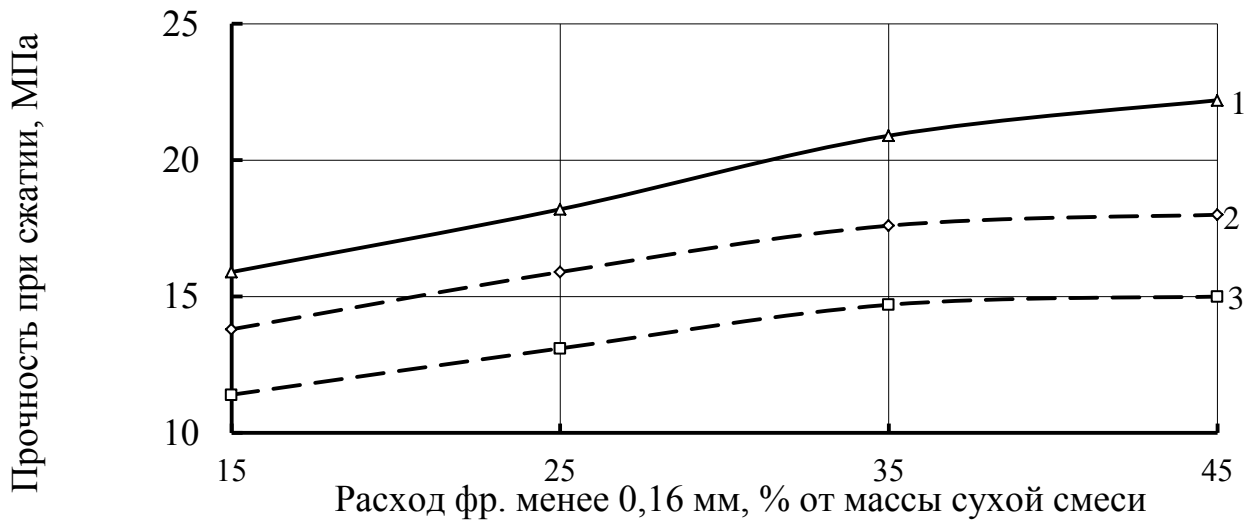


Рисунок 5 – Влияние расхода пылевой фракции на прочность прессованных бетонов из пылевой фракции отвалных шлаков: 1 – электросталеплавильного; 2 – доменного; 3 – мартеновского.

Прессованные шлакобетоны быстро твердеют в нормальных условиях и при тепловлажностной обработке. При твердении в нормальных условиях все бетоны непрерывно наращивают прочность. По сравнению с прочностью бетонов в 28 – суточном возрасте за три года их предел прочности при сжатии увеличивается в 1,89–2,31 раза. При этом они все быстро твердеют на начальном этапе. Так, за первые 7 суток их прочность от 28 – суточной составляет 76–82% (таблица 3). Все шлакобетоны характеризуются также высокой скоростью твердения при пропаривании. За 2 часа изотермической выдержки при 90°С образцы набирают 75–78% прочности, характерной для бетонов с 8 – часовой изотермической выдержкой (таблица 4). При увеличении времени изотермической выдержки до 16 часов прирост прочности замедляется и составляет 11–15%.

Таблица 3 – Зависимость прочности бетонов от длительности нормального твердения

Вид отвалного шлака	Прочность при сжатии (МПа перед чертой, % после черты), при длительности твердения, месяцы				
	0,25	1	12	24	36
Доменный	11,1/78	14,2/100	22,9/161	25,7/181	18,3/199
Электросталеплавильный	13,3/82	16,2/100	27,4/169	33,7/208	37,5/231
Мартеновский	6,1/76	8,0/100	12,2/153	13,9/174	15,1/189

Таблица 4 – Зависимость прочности бетонов от длительности изотермической выдержки при пропаривании

Вид отвального шлака	Прочность при сжатии (МПа перед чертой, % после черты) после пропаривания в течение, часы		
	2	8	16
Доменный	18,9/78	12,3/100	14,8/115
Электросталеплавильный	13,5/75	17,9/100	19,8/111
Мартеновский	8,9/76	11,7/100	14,3/113

Автоклавная обработка в среде насыщенного пара существенно активизирует гидратацию вяжущих. По сравнению с пропариванием уже при давлении 0,2 МПа (температура 120°С и 8 – часовой изотермический прогрев) прочность образцов, особенно на отвальном доменном шлаке, практически выравнивается с аналогичными показателями бетонов нормального твердения в течение года (таблица 5). Подъем давления до 0,8 МПа при 2 – часовой выдержке вызывает незначительное повышение прочности, также как и увеличение времени изотермического прогрева до 8 часов. В последнем случае предел прочности при сжатии бетонов на доменном и мартеновском шлаке возрастает на 4–17%, а для бетона на электросталеплавильном шлаке характерен небольшой – 3%, спад прочности.

Таблица 5 – Зависимость прочности бетонов от давления пара и длительности автоклавирования

Вид отвального шлака	Давление пара, МПа	Прочность при сжатии (МПа перед чертой, % после черты) после автоклавирования в течение, часы			
		2	4	8	24
Доменный	0,2	34,3/89	36,8/96	38,5/100	39,8/103
	0,8	35,9/83	40,5/94	43,0/100	44,9/104
Электросталеплавильный	0,2	25,6/80	30,9/96	32,1/100	28,8/90
	0,8	26,1/109	27,6/115	24,0/100	21,7/90
Мартеновский	0,2	15,4/96	15,6/97	16,1/100	14,9/92
	0,8	16,6/96	18,0/105	17,2/100	15,7/91

Увеличение изотермической выдержки до 24 часов вызывает уже заметное снижение прочности не только бетонов на электросталеплавильном, но и на мартеновском шлаках, и составляет 8–10%. При этом спада прочности у бетона на доменном шлаке не наблюдается, но и прирост прочности небольшой – 3–4%.

Шлаки при хранении в штабелях на участках переработки и в отвалах могут иметь влажность до 10%, а иногда и выше. В бетоны необходимо вводить определенное количество жидкого стекла в пересчете на сухой силикат натрия. При влажных шлаках это возможно при использовании более концентрированного жидкого стекла. В этом случае необходимо знать количество воды в шлаке и по известной зависимости концентрации силиката натрия от силикатного модуля и плотности (П.Н. Григорьев, монография 1956 г.) необходимо рассчитать требуемый расход концентрированного жидкого стекла. Для проверки такой возможно-

сти испытаны два бетона, составы и свойства которых приведены в таблице 6 (использовалось жидкое стекло плотностью $1,45 \text{ г/см}^3$ при концентрации 40,8% и электросталеплавильный шлак).

Таблица 6 – Влияние способа затворения бетонной смеси на прочность бетона

Условия затворения смеси	Расход, % от массы шлака			Плотность сырца, кг/м^3	Прочность при сжатии, МПа
	вода	жидкое стекло	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,8\text{SiO}_2$		
Шлак + вода + жидкое стекло + перемешивание	7	7,0	2,66	2420	14,7
Шлак + вода + перемешивание + жидкое стекло + перемешивание				2415	18,5

Данные, приведенные в таблице 6, свидетельствуют о том, что затворение влажного шлака более концентрированным, по сравнению с затворением сухого шлака менее плотным жидким стеклом, при условии введения одинакового количества сухого силиката натрия дает прирост прочности около 25%. Это можно объяснить тем, что при двойном затворении (использовании влажного шлака) вода заполняет трещины по поверхности наиболее мелких частиц шлака, т.е. вяжущего. При этом «гидродинамическая смазка» из более плотного стекла способствует повышению прочности.

Раздел 4 посвящен изучению эксплуатационных свойств разработанных бетонов: водо- и морозостойкости, коррозионной стойкости и жаростойкости.

Проведена оптимизация составов бетонов по расходу и плотности жидкого стекла. Для этого применен двухфакторный метод планирования эксперимента на трех целочисленных уровнях (-1; 0; +1), позволяющий при оптимальных параметрах достичь максимальной прочности бетона. Предел прочности при сжатии после 28 суток твердения в нормальных условиях – $R_{сж28}$ служил параметром оптимизации. Значения факторов варьирования, их физический смысл и уровни варьирования приведены в таблице 7, матрица планирования – в таблице 8. Прочность при сжатии бетона определяли на образцах-цилиндрах диаметром 7 см. Результаты эксперимента приведены в таблице 9.

Таблица 7 – Параметры оптимизации

Код параметра оптимизации	Физический смысл параметра оптимизации	Единица измерения	Граничное значение функции отклика
Y_1	$R_{сж28}$ бетона из электросталеплавильного шлака	МПа	10–40
Y_2	$R_{сж28}$ бетона из доменного отвального шлака		
Y_3	$R_{сж28}$ бетона из мартеновского шлака		

Таблица 8 – Кодирование факторов

Код фактора	Физический смысл фактора	Ед. изм.	Интервал варьирования	Уровни фактора		
				-1	0	+1
X ₁	Плотность жидкого стекла	г/см ³	0,1	1,2	1,3	1,4
X ₂	Расход жидкого стекла	%	3	12	15	18

Таблица 9 – Матрица планирования и результаты эксперимента

№	Кодированное значение факторов		Натуральное значение факторов		Y ₁ МПа	Y ₂ МПа	Y ₃ МПа
	X ₁	X ₂	X ₁	X ₂			
1	-1	-1	1,2	12	11,1	10,6	9,6
2	+1	-1	1,4	12	15,1	13,2	9,3
3	-1	+1	1,2	18	12,2	11,5	10,6
4	+1	+1	1,4	18	16,2	14,1	9,6
5	-1	0	1,2	15	13,9	12,5	11,2
6	+1	0	1,4	15	17,0	15,0	11,0
7	0	-1	1,3	12	19,9	16,0	12,0
8	0	+1	1,3	18	18,0	16,9	13,0
9	0	0	1,3	15	21,3	18,4	14,0

В результате статистической обработки данных эксперимента в соответствии с принципами математического планирования и статистической обработки получены математические модели зависимости активности шлакобетонов от расхода и плотности жидкого стекла в виде следующих полиномов второй степени:

$$Y_1 = 21,05 + 1,87X_1 + 0,06X_2 - 5,45X_1^2 - 1,98X_2^2;$$

$$Y_2 = 18,15 + 1,28X_1 + 0,45X_2 - 4,28X_1^2 - 1,58X_2^2;$$

$$Y_3 = 13,92 - 0,25X_1 + 0,4X_2 - 2,78X_1^2 - 1,38X_2^2.$$

Адекватность моделей проверена по критерию Фишера. Для каждой модели была проверена значимость коэффициентов по критерию Стьюдента при доверительной вероятности 0,95, и соответственно коэффициенты b₁₂ для Y₁–Y₃ оказались статистически незначимыми. Графическая интерпретация полученных математических зависимостей представлена на рисунке 6. Анализ уравнений регрессии показывает, что оптимальными для бетонов на всех шлаках являются: плотность жидкого стекла 1,3±0,02 г/см³ и расход 14–15% от массы шлаков.

В дальнейших исследованиях применялись бетоны номинального (из расчета на среднюю плотность 2400 кг/м³) состава, кг/м³:

- фракция менее 0,16 мм с остатком на сите 0,08 мм 30–40% – 600;
- песчаная фракция 0,16–2,5 мм – 600;

- щебенистая фракция 2,5–5 и 2,5–10 мм при формировании цилиндров диаметром соответственно 5 (при исследовании коррозии) и 7 см (при исследовании остальных свойств) – 900;

- жидкое стекло плотностью 1,3 г/см³ – 300 (240 л).

Фактическая средняя плотность смеси колебалась в пределах 2390–2430 кг/м³. Каждый замес готовился из шести образцов, которые отпрессовывались в течение 10 минут после приготовления смесей. При этом колебания средней плотности и прочности составляли не более 10%.

Шлаковые щебни устойчивы к силикатному распаду. Однако потери массы все же составили 1,3–2,7% , что при длительном выдерживании может вызвать разупрочнение бетона. Для проверки этого опытные образцы после твердения в течение 7 суток в нормальных условиях твердели в воде (таблица 10).

Таблица 10 – Зависимость прочности бетонов от длительности твердения в воде

Вид отвального шлака	Прочность при сжатии (МПа перед чертой, % после черты), при длительности твердения, месяцы				
	1	3	12	24	36
Доменный	9,6/100	12,7/133	15,4/160	16,6/173	18,2/190
Электросталеплавильный	11,8/100	19,7/167	24,1/204	29,4/249	32,3/274
Мартеновский	7,0/100	8,5/121	9,6/137	10,8/154	12,0/171

Результаты, приведенные в таблицах 3 и 10, показывают, что твердение бетонов в воде происходит чуть медленнее, чем в нормальных условиях, но в течение трех лет прочность непрерывно растет. Бетоны на всех шлаках практически достигают прочности образцов, твердевших в нормальных условиях. Причем относительный прирост предела прочности при сжатии бетонов увеличивается в 1,9–2,74 раза. Наибольший рост прочности характерен для бетона на электросталеплавильном шлаке.

Исследования морозостойкости показали, что после 15 циклов попеременного замораживания и оттаивания прочность бетонов на доменном гранулированном и электросталеплавильном шлаках увеличивается (таблица 11). Для бетона, в котором основой вяжущего является тонкодисперсный мартеновский шлак, характерно незначительное – 3%, падение прочности. После 50 циклов бетон на доменном шлаке продолжает упрочняться. Падение прочности бетона на электросталеплавильном шлаке близко к предельной величине, а на мартеновском шлаке снижение прочности существенно превысило допустимый предел.

Таблица 11 – Морозостойкость прессованных бетонов

Вид отвального шлака	Коэффициент морозостойкости при количестве циклов замораживания и оттаивания		
	15	25	50
Доменный	1,10	1,22	1,16
Электросталеплавильный	1,03	0,97	0,87
Мартеновский	0,97	0,92	0,69

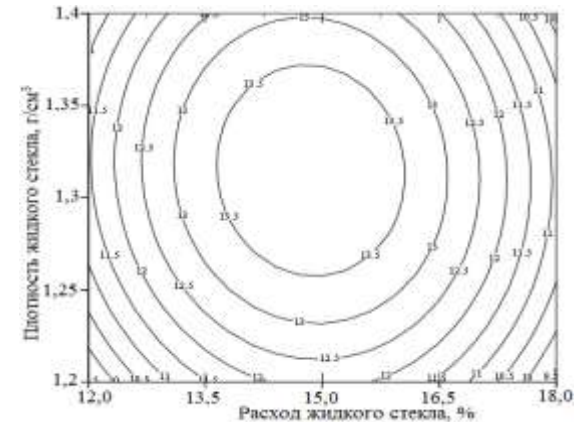
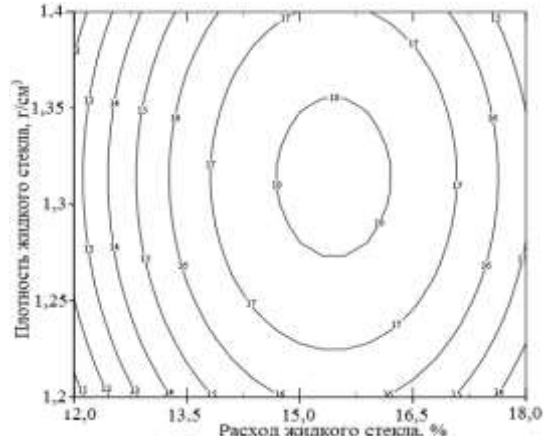
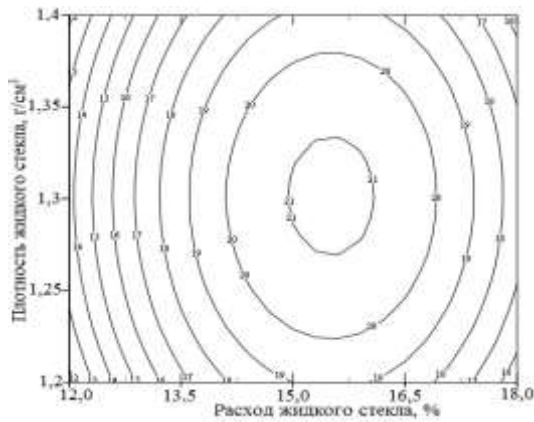
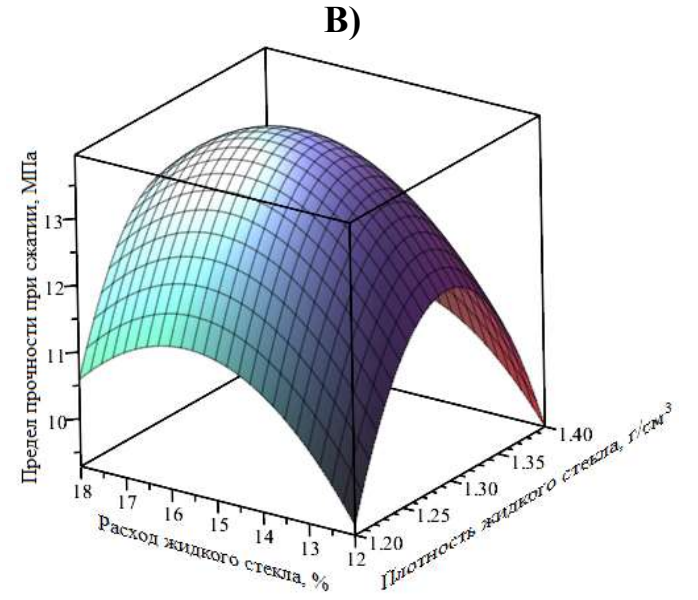
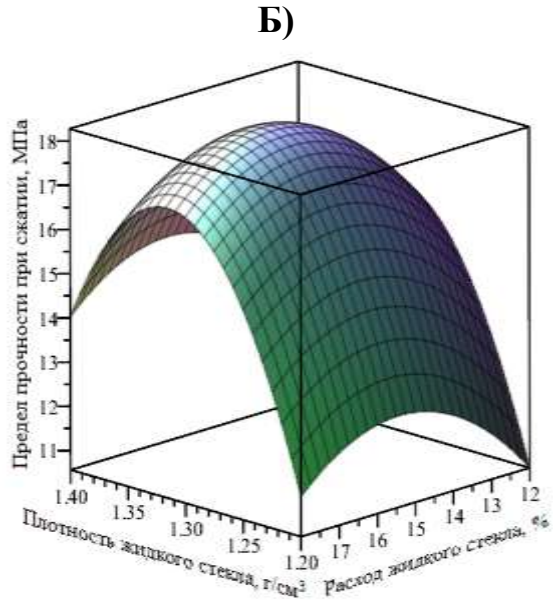
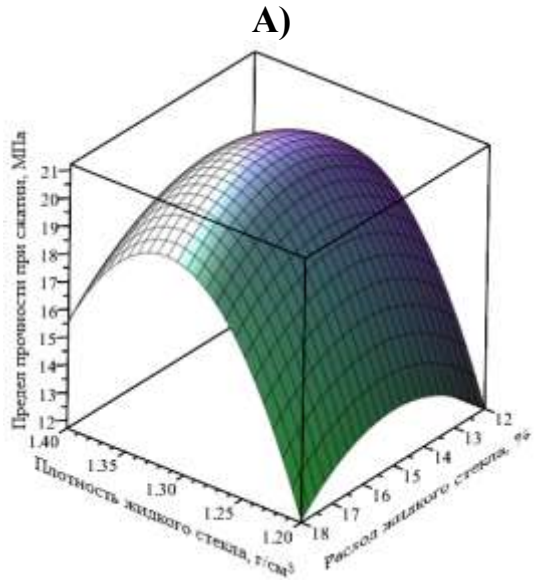


Рисунок 6 – Влияние плотности и расхода жидкого стекла на прочность прессованных бетонов нормального твердения в возрасте 28 суток из отвальных шлаков: А – электросталеплавильный; Б – доменный; В – мартеновский.

Исследования коррозионной стойкости бетонов проведены в растворах солей Na_2SO_4 , MgSO_4 , CaSO_4 и HCl . Анализ полученных данных (таблица 12) свидетельствует о том, что все изученные составы бетонов стойки в растворах солей сульфатов натрия, магния и кальция, а также в слабо концентрированной соляной кислоте.

Таблица 12 – Коррозионная стойкость прессованных бетонов

Вид отвально-го шлака	Прочность при сжатии в МПа (над чертой), коэффициент коррозионной стойкости (под чертой) контрольных образцов в агрессивных растворах						
	вода	CaSO_4	1,5%-ный MgSO_4	6%-ный MgSO_4	3%-ный Na_2SO_4	10%-ный Na_2SO_4	0,1Н HCl
Доменный	<u>30,9</u> 1,00	<u>29,7</u> 0,96	<u>29,3</u> 0,95	<u>24,4</u> 0,78	<u>33,4</u> 1,08	<u>32,1</u> 1,04	<u>34,9</u> 1,13
Электростале-плавильный	<u>20,2</u> 1,00	<u>19,3</u> 0,95	<u>20,4</u> 1,00	<u>20,7</u> 1,02	<u>22,1</u> 1,09	<u>20,0</u> 0,99	<u>19,0</u> 0,94
Мартеновский	<u>8,30</u> 1,00	<u>12,7</u> 1,53	<u>13,8</u> 1,66	<u>15,6</u> 1,88	<u>12,7</u> 1,53	<u>17,0</u> 2,05	<u>14,0</u> 1,69

Согласно СНиП 2.03.04 - 84 доменные отвальные шлаки, шлаковая пемза могут использоваться в качестве заполнителей для жаростойких бетонов с предельной температурой применения до 700–800°C. А.Н. Ефремов показал, что шлакопемзобетон на шлакощелочном вяжущем (молотые доменный граншлак + шамот) могут использоваться до температуры 1000°C. Шлакобетон на доменном отвальном шлаке должен быть жаростойким, т.к. матрица из камня вяжущего состоит в основном из низкоосновных гидросиликатов, которые перекристаллизуются при температуре 750–800°C в волластонит, не подверженный модификационным превращениям при охлаждении. Для проверки этого предположения выполнены исследования влияния температуры нагрева на прочность бетона (таблица 13), огневые свойства и термостойкость бетона (таблица 14).

Таблица 13 – Зависимость прочности бетона на доменном отвальном шлаке после прогрева при температуре

Температура, °С	20	110	300	500	600	700	800	900	1000
Прочность при сжатии, МПа (над чертой), % (под чертой)	<u>16,2</u> 69	<u>23,5</u> 100	<u>28,3</u> 120	<u>24,0</u> 102	<u>20,2</u> 86	<u>16,9</u> 72	<u>10,0</u> 43	<u>8,4</u> 36	<u>7,6</u> 34

Полученные результаты показывают, что прессованные мелкоштучные изделия из разработанного шлакобетона могут использоваться до температуры 900°C

(до начала деформации сжатия) в конструкциях, работающих на сжатие и не подверженных циклическим нагреву и охлаждению (низкая термостойкость).

Таблица 14 – Термическая стойкость и огневые свойства бетона

Огнеупорность, °С	Температура деформации под нагрузкой 0,2 МПа, °С				Термостойкость, водные теплосмены 800↔20°С
	начало	4%	40%	разрушение	
1260	950	1030	1080	1090	6

В пятом разделе приведена технико-экономическая оценка эффективности разработанных бетонов по результатам их внедрения в ООО «Конкрет 1327» (г. Донецк) при производстве рядового кирпича. Выпущена опытная партия объемом 50 м³ или примерно 25000 штук кирпича. Внедрение выполнено в соответствии с разработанной технологической инструкцией. Кирпич по основным техническим показателям отвечает требованиям ДСТУ Б В.2.7 - 7:2008 - Изделия бетонные стеновые мелкоштучные. Технические условия. Экономический эффект на тысячу штук кирпича составляет 1470 рублей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Теоретически обосновано и экспериментально доказано, что с использованием отвальных металлургических шлаков и промышленного жидкого стекла способом полусухого прессования можно получать бетоны марок 100–200. Полусухое прессование позволяет минимизировать основной недостаток вяжущих (шлак фракции менее 0,16 мм + жидкое стекло) - быстрое схватывание, при прессовании в течение 30 минут после схватывания вяжущего или после 45–60 минут после затворения смесей бетоны практически равнопрочны с бетонами, отпрессованными до схватывания вяжущих.

2. Подтверждена зависимость гранулометрического состава песчано-щебенистой смеси 0–8(10) мм от химико-минералогического состава шлаков: в пылеватой фракции проб превалирует γ -2CaO·SiO₂. В щебенистой составляющей γ -2CaO·SiO₂ отсутствует, основными минералами являются стабильные ранкинит, геленит и окерманит, что обеспечивает стойкость щебня к силикатному распаду. Песчано-щебенистая смесь 0–8(10) мм содержит 25–35% пылеватой фракции, что достаточно для образования плотной вяжущей матрицы.

3. Для целенаправленного управления процессами твердения бетонов исследованы структурно-фазовые изменения вяжущих при твердении в нормальных условиях и при пропаривании. Установлено, что основными продуктами твердения вяжущих, состоящих из дисперсных фракций отвальных доменного, электросталеплавильного и мартеновского шлаков, затворенных натриевым жидким

стеклом, являются: после пропаривания $5\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{A})$ и $3\text{CaO}\cdot \text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, после нормального твердения только $5\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

4. Разработанные шлакобетоны быстро твердеют при пропаривании и автоклавировании, способны к длительному набору прочности при твердении в нормальных условиях и в воде, увеличивая свою прочность в течение 3 лет соответственно в 1,89–2,39 и 1,71–3,74 раза.

5. Бетоны характеризуются удовлетворительной морозостойкостью (25–50 циклов) и высокой коррозионной стойкостью в растворах солей сульфатов натрия, магния и кальция, а также в слабо концентрированной соляной кислоте; при использовании доменного отвального шлака являются жаростойкими и относительно термостойкими. По огнеупорности и температуре деформации под нагрузкой они могут применяться до температуры 800–900°C.

6. Разработана технологическая инструкция по изготовлению мелкоштучных изделий методом полусухого прессования. Выполнено опытно-промышленное внедрение бетонов при производстве прессованного кирпича марки 100. Экономический эффект от замены бетона на портландцементе и заполнителе из доменного граншлака разработанным бетоном составляет 1470 рублей на тысячу штук кирпича (2 кубометра бетона).

7. Материалы работы внедрены в учебный процесс ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры» на кафедре технологий строительных конструкций, изделий и материалов при чтении дисциплин «Строительные материалы (спецкурс)» и «Технология строительных материалов и изделий из промышленных отходов» по направлению подготовки 08.03.01 «Строительство».

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в специализированных научных изданиях, утвержденных ВАК МОН ДНР:

1. Ефремов, А. Н. Зависимость прочности мелкозернистых прессованных шлакобетонов на основе жидкого стекла от технологических факторов [Текст] / А. Н. Ефремов, О. Б. Конев // Вісник Донбаської національної академії будівництва і архітектури. – 2016. – Вип. 2016-3(119) Будівлі та конструкції із застосуванням нових матеріалів та технологій. – С. 50–54. (*Исследовано влияние основных технологических факторов на прочность прессованных шлакобетонов*).

2. Ефремов, А. Н. Бесцементные шлакобетоны на основе отвальных сталеплавильных шлаков [Текст] / А. Н. Ефремов, О. Б. Конев // Вісник Донбаської національної академії будівництва і архітектури. 2016. – Вип. 2016-1(117) Сучасні будівельні матеріали. – С. 79–83. (*Исследовано влияние времени выдержки бетонной смеси с момента схватывания вяжущего до прессования на прочность бетонов*).

3. Ефремов, А. Н. Заполнители для бетонов из сталеплавильных шлаков [Электронный ресурс] / А. Н. Ефремов, А. Н. Лищенко, О. Б. Конев // Современное промышленное и гражданское строительство. – 2017. – Том 13. – № 4. – С. 209–215. – Режим доступа : http://donnasa.ru/publish_house/journals/spgs/2017-4/04_yefremov_lichchenko_konev.pdf. (*Исследованы свойства сталеплавильных шлаков*).

4. Ефремов, А. Н. Долговечность мелкозернистых прессованных шлакощелочных бетонов на основе жидкого стекла [Электронный ресурс] / А. Н. Ефремов, О. Б. Конев // Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. – 2018. – Вып. 2018-1(129) Современные строительные материалы. – С. 97–100. – Режим доступа : [http://donnasa.ru/publish_house/journals/vestnik/2018/vestnik_2018-1\(129\).pdf](http://donnasa.ru/publish_house/journals/vestnik/2018/vestnik_2018-1(129).pdf). (*Исследована долговечность шлакобетонов*).

5. Конев О. Б. Влияние условий твердения на свойства бесцементного прессованного шлакобетона на основе натриевого жидкого стекла [Электронный ресурс] / О. Б. Конев // Современное промышленное и гражданское строительство. – 2018. – Том 14. – № 4. – С. 193–200. – Режим доступа : http://donnasa.ru/publish_house/journals/spgs/2018-4/03_konev.pdf. (*Исследовано влияние условий твердения на свойства шлакобетонов*).

Публикации по материалам конференций:

6. Ефремов, А. Н. Быстротвердеющие шлакощелочные вяжущие и бетоны на основе кристаллических металлургических шлаков и жидкого стекла [Текст] / А. Н. Ефремов, О. Б. Конев // Актуальные проблемы физико-химического материаловедения : тезисы докладов Международной научно-практической конференции (30 сентября – 4 октября 2013 г., г. Макеевка). – Макеевка : ДонНАСА, 2013. – С. 13. (*Исследована скорость твердения шлакобетона*).

7. Конев, О. Б. Бесцементные прессованные мелкозернистые бетоны на основе кристаллических сталеплавильных шлаков [Текст] / О. Б. Конев // Науково-технічні досягнення студентів – будівельно-архітектурній галузі України : збірник тез доповідей за матеріалами XXXIX Всеукраїнської студентської науково-технічної конференції (19 квітня 2013 р., м. Макіївка). – Макіївка : ДонНАБА, 2013. – С. 92. (*Исследованы основные параметры технологии изготовления мелкоштучных шлакобетонных изделий*).

8. Конев, О. Б. Бесцементные прессованные мелкозернистые бетоны на основе кристаллических сталеплавильных шлаков [Текст] / О. Б. Конев // Научно-техническое творчество молодежи – путь к обществу основанному на знаниях : сборник докладов пятой Международной научно-практической конференции (26–28 июня 2013 г., Москва). – М. : МГСУ, 2013. – С. 88–92. (*Исследованы эксплуатационные свойства бетонов*).

9. Ефремов, А. Н. Мелкозернистые прессованные бесцементные бетоны [Текст] / А. Н. Ефремов, О. Б. Конев // Строительство и Архитектура – 2015. Современное состояние и перспективы развития инженерно-экологических систем, строительных технологий, материалов и качества в строительстве : материалы Международной научно-практической конференции (26–27 ноября 2015 г., Ростов н/Д). – Ростов н/Д : Рост. гос строит. ун-т, 2015. – С. 485–487. (*Определены зависимости прочности шлакобетона от концентрации и расход жидкого стекла, содержание тонкодисперсных шлаков*).

10. Конев, О. Б. Быстротвердеющие шлакощелочные вяжущие и бетоны на основе кристаллических металлургических шлаков для изделий, формируемых полусухим прессованием [Текст] / О. Б. Конев // Науково-технічні досягнення студентів, аспірантів, молодих вчених будівельно-архітектурній галузі України :

збірник тез доповідей за матеріалами конференції (21–22 квітня 2016 р., Макіївка). – Макіївка : ДонНАБА, 2016. – С. 25. (*Исследованы физико-механические свойства шлакощелочных прессованных бетонов*).

11. Конев, О. Б. Влияние условий твердения на свойства бесцементного прессованного шлакобетона [Электронный ресурс] / О. Б. Конев // Строительство – формирование среды жизнедеятельности : сборник материалов XIX Международной межвузовской научно-практической конференции студентов, магистрантов, аспирантов и молодых учёных (27–29 апреля 2016 г., Москва). – М. : НИУ МГСУ, 2016. – научное электронное издание: 1 электрон. оптич. диск. – С. 836–839. (*Исследовано влияние условий твердения на свойства шлакобетонов*).

12. Конев, О. Б. Технологические свойства бесцементных бетонов на основе жидкого стекла и сталеплавильных шлаков [Электронный ресурс] / О. Б. Конев // Строительство – формирование среды жизнедеятельности : сборник материалов XIX Международной межвузовской научно-практической конференции студентов, магистрантов, аспирантов и молодых учёных (26–28 апреля 2017 г., Москва). – М. : НИУ МГСУ, 2017. – научное электронное издание: 1 электрон. оптич. диск. – С. 831–833. (*Исследованы технологические свойства шлакощелочных бетонов*).

13. Конев, О. Б. Быстротвердеющие шлакощелочные вяжущие и бетоны на основе кристаллических металлургических шлаков для изделий, формуемых полусухим прессованием [Электронный ресурс] / О. Б. Конев // Научные чтения памяти доцента кафедры технологий строительных конструкций, изделий и материалов Александра Дмитриевича Лазько : сборник тезисов докладов международной конференции (27 декабря 2018 г., г. Макеевка). – Макеевка : «ДОННАСА», 2019. – С. 13. – Режим доступа : [http:// donnasa.ru/publish_house/journals/studconf /2018 /Nauchnie %20chtenia_2018. pdf](http://donnasa.ru/publish_house/journals/studconf /2018 /Nauchnie %20chtenia_2018. pdf). (*Исследована коррозионная стойкость бетона*).

АННОТАЦИЯ

Конев Олег Борисович. Быстротвердеющие шлакощелочные вяжущие и бетоны на основе кристаллических металлургических шлаков для изделий, формуемых полусухим прессованием. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.23.05 – строительные материалы и изделия. – Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, Макеевка, 2020 г.

Предложен один из путей решения задачи утилизации отвальных металлургических шлаков путем их применения в качестве вяжущих и заполнителей при изготовлении мелких бетонных изделий методом полусухого прессования.

Теоретически и экспериментально установлены закономерности твердения вяжущих из дисперсных отвальных металлургических шлаков и промышленного жидкого стекла, изучены зависимости технологических и эксплуатационных свойств прессованных бетонов бетоны марок 100–200 и на этой основе разработать технологию изготовления мелкоштучных изделий.

Показано, что полусухое прессование позволяет минимизировать основной недостаток шлакощелочных вяжущих (пылеватая фракция шлака фракции менее

0,16 мм + жидкое стекло). При прессовании в течение 30 минут после схватывания вяжущего или после 45–60 минут после затворения смесей бетоны практически равнопрочны с бетонами, отпрессованными до схватывания вяжущих. Прессование обеспечивает необходимое уплотнение бетона, восстанавливает по контактно-конденсационному механизму коагуляционные связи и дальнейшее твердение изделий.

Подтверждена зависимость гранулометрического состава песчано-щебенистой смеси 0–8(10) мм от химико-минералогического состава шлаков: в пылеватой фракции проб превалирует γ -2CaO·SiO₂. В щебенистой составляющей γ -2CaO·SiO₂ отсутствует, основным минералом является ранкинит, присутствуют также в заметном количестве геленит и окерманит, что обеспечивает стойкость щебня к силикатному распаду. Песчано-щебенистая смесь 0–8(10) мм содержит 25–35% пылеватой фракции, что достаточно для образования плотной вяжущей матрицы.

Основными продуктами твердения вяжущих из дисперсных фракций отвалных шлаков, затворенных натриевым жидким стеклом, являются: после пропаривания $5\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{A})$ и $3\text{CaO}\cdot \text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, после нормального твердения только $5\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Шлакобетоны быстро твердеют при пропаривании, способны к длительному набору прочности при твердении в нормальных условиях и в воде, увеличивая свою прочность в течение 3 лет соответственно в 1,89–2,39 и 1,71–3,74 раза.

Бетоны характеризуются удовлетворительной морозостойкостью (25–50 циклов) и высокой коррозионной стойкостью в растворах солей сульфатов натрия, магния и кальция, а также в слабо концентрированной соляной кислоте; при использовании доменного отвалного шлака являются жаростойкими. По огнеупорности и температуре деформации под нагрузкой они могут применяться до температуры 800–900°C.

Разработана технологическая инструкция по изготовлению мелкоштучных изделий методом полусухого прессования. Выполнено опытно-промышленное внедрение бетонов при производстве прессованного кирпича марки 100. Экономический эффект от замены бетона на портландцементе и заполнителе из доменного граншлака разработанным бетоном составляет 1470 рублей на тысячу штук кирпича (2 кубометра бетона).

Ключевые слова: отвалные металлургические шлаки, жидкое стекло, бетоны полусухого прессования, технологические и эксплуатационные свойства.

ABSTRACT

Konev Oleg Borisovich. High-early-strength slag-alkaline binders and concretes based on crystal metallurgical slags for semi-dry products formed by semi-dry pressing. – As the manuscript.

The thesis is submitted for the scientific degree of Candidate of Technical Sciences. Speciality 05.23.05 – Building Materials and Products. – Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture, Makeyevka, 2020.

One of the ways of solving the problem of disposal of dump metallurgical slags has been proposed by using them as binders and fillers for the manufacture of small piece concrete products by the method of semi-dry pressing.

The regularities of hardening binders from dispersed waste metallurgical slags and industrial liquid glass have been established theoretically and experimentally, the dependencies of the technological and operational properties of pressed concretes of grades 100–200 have been studied, and the technology of making small piece products has been developed on this basis.

It has been shown that semi-dry pressing allows minimizing the main drawback of slag-alkaline binders (silt fraction of slag less than 0,16 mm + liquid glass). During pressing for 30 minutes after binder setting or 45–60 minutes after mixing concrete ingredients with water, concretes are equal in strength to concretes having been pressed before binder setting. Pressing provides for the necessary compaction of concrete, restores coagulation bonds by contact-condensation mechanism and contributes to further hardening of products.

The dependence of the granulometric composition of the sand-crushed stone mixture 0–8 (10) mm on the chemical-mineralogical composition of slags has been confirmed: γ - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ prevails in the silt fraction of samples. There is no γ - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ in the crushed stone component, the main mineral is rankinite, ghelenite and okermanite are also present in a noticeable amount, which ensures the resistance of crushed stone to silicate decay. The sand-crushed stone mixture of 0–8 (10) mm contains 25–35% of the silt fraction, which is enough to form a dense binding matrix.

The main hardening products of binders from dispersed fractions of dump slags mixed with liquid sodium glass are the following: $5\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (A) and $3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ after steam curing and only $5\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ after normal hardening.

Slag concrete quickly hardens during steam curing, it is capable of a long-term strength development while hardening under normal conditions and in water, increasing its strength for 3 years by 1,89–2,39 and 1,71–3,74 times, respectively.

Concretes are characterized by satisfactory frost resistance (25–50 cycles) and high corrosion resistance in solutions of salts of sulphates of sodium, magnesium and calcium, as well as in slightly concentrated hydrochloric acid; when using blast furnace slag they are heat resistant. In terms of refractoriness and strain temperature under load, they can reach the temperature of 800–900 °C.

A process instruction for manufacturing small piece products by semi-dry pressing has been developed. The experimental and industrial introduction of concretes in the production of 100-grade pressed brick has been carried out. The economic effect of replacing concrete based on Portland cement and aggregate from furnace-granulated slag with the developed concrete is 1470 rubles per thousand pieces of brick (2 cubic meters of concrete).

Keywords: waste metallurgical slags, liquid glass, semi-dry compaction concretes, technological and operational properties.