

Литература

1. Кистер, Э. Г. Химическая обработка буровых растворов / Э. Г. Кистер. – М.: Недра, 1972. – 392 с.
2. Лиштван, И. И. Физико-химическая механика гуминовых веществ / И. И. Лиштван, Н. Н. Круглицкий, Р. Ю. Третинник. – Минск: Наука и техника, 1976. – 264 с.
3. Рязанов, Я. А. Энциклопедия по буровым растворам / Я. А. Рязанов. – Оренбург: Летопись, 2005. – 644 с.
4. Булатов, А. И. Буровые промывочные и тампонажные растворы / А. И. Булатов [и др.]. – М.: Недра, 1999. – 424 с.
5. Ривкина, Х. И. Торфшелочные реагенты – стабилизаторы глинистых суспензий / Х. И. Ривкина [и др.] // В кн. Тр. Калинин. торфяного ин-та. Вып. XIII. – Гос. энергетич. изд-во, 1963. – С. 118–128.
6. Кононова, М. М. Органическое вещество почвы, его природа, свойства и методы изучения / М. М. Кононова. – М.: Изд-во АН СССР, 1963. – 314 с.
7. Овчинников, П. Ф. Реология тиксотропных систем / П. Ф. Овчинников, Н. Н. Круглицкий, Н. В. Михайлов. – Киев: Наукова думка, 1972. – 121 с.

V. N. ALENIKOVA

MODIFIED COAL-ALKALINE REAGENT

Summary

This article discusses changes the properties of a coal-alkaline reagent after its modification of hydrogen peroxide.

УДК 666.973.6/666.972.16, 669.187.28

Е. И. БАРАНОВСКАЯ, А. А. МЕЧАЙ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ЭЛЕКТРОСТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО ШЛАКА В СОСТАВЕ ЯЧЕИСТОБЕТОННЫХ СМЕСЕЙ

Белорусский государственный технологический университет, Минск

Традиционные сырьевые смеси для производства ячеистого бетона содержат такие дорогостоящие сырьевые компоненты, как цемент и известь. В то же время мировая техническая политика направлена на максимально полное замещение их техногенным сырьем. Из доступных альтернативных сырьевых материалов для получения ячеистого бетона с улучшенными физико-механическими характеристиками, как показали результаты исследований [1–3], может быть использован электросталеплавильный шлак Белорусского металлургического завода (г. Жлобин), подвергнутый предварительной переработке.

Предпосылкой для выбора шлака в качестве одного из компонентов сырьевой смеси автоклавного ячеистого бетона послужили результаты анализа его химического состава, который позволил предположить присутствие в нем минералов, обладающих вяжущими свойствами. Известно, что гидратационная активность металлургических шлаков в значительной степени определяется содержанием в них стеклофазы, которая вследствие своей неупорядоченной структуры термодинамически неустойчива и обладает повышенным запасом внутренней химической энергии. Медленное естественное охлаждение шлака в производственных условиях не позволяет обеспечить преобладание стеклофазы и может послужить причиной возможного колебания ее содержания внутри и на поверхности охлаждаемого шлакового расплава. Авторами работы [4] установлено, что объемная доля стеклофазы в шлаке на поверхности и внутри массива колеблется в пределах 0,20–0,25, кристаллической фазы – 0,75–0,80.

Незначительные колебания объемных долей стекловидной и кристаллической фаз имеют место из-за невысокой вязкости расплава, что обусловлено химическим составом шлака и, в частности, пониженным содержанием SiO_2 и существенным содержанием MgO и оксидов железа. Поэтому при медленном охлаждении происходит достаточно быстрая и равномерная кристаллизация по всему объему массива. Высокое содержание кристаллической фазы в шлаке предопределяет его

пониженную гидратационную активность в обычных условиях твердения. В то же время гидротермальная обработка с одновременной химической активацией может обеспечить максимально полную гидратацию не только стеклофазы, но и кристаллических минералов, которые в обычных условиях твердения проявляют слабую вяжущую способность либо являются инертными.

Таким образом, цель работы – исследование процесса химической активации очищенного от металлических включений тонкомолотого электросталеплавильного шлака для улучшения физико-механических и теплофизических свойств ячеистого бетона автоклавного твердения.

С целью изучения целесообразности использования шлака в исследуемой системе были использованы модельные смеси, включающие подготовленный шлак и активаторы его твердения – известь, присутствующую в ячеистобетонной смеси, и сульфоалюмоферритный аналог сульфоалюминатного модификатора РСАМ, который производится в Республике Беларусь в соответствии с СТБ 2092-2010 «Добавка РСАМ для бетонов и строительных растворов» (далее по тексту – сульфоалюмоферритная добавка САФД), оказывающая влияние на процессы твердения и формирование прочной гидросиликатной матрицы бетона, а также выступающая в роли активатора шлака, позволяющего наиболее полно использовать его вяжущий потенциал.

Подготовка шлака осуществлялась по технологии, разработанной УП «НПО «Центр» (г. Минск), которая предусматривает помол в центробежно-ударной мельнице с воздушной сепарацией для удаления стальных включений. Очищенный от металла молотый шлак характеризовался отсутствием остатка на сите № 008 и удельной поверхностью 420–440 м²/кг. Фракционный состав определяли на лазерном микроанализаторе размеров частиц «Analysette 22». Распределение частиц в указанных диапазонах (мкм) было следующим, мас. %: 0–1 – 1,76; 1–5 – 14,08; 5–10 – 21,13; 10–35 – 47,53; 35–70 – 15,50. Составы модельных смесей для изготовления образцов приведены в таблице.

Составы модельных смесей

Номер состава	Содержание компонентов, мас. %		
	шлак БМЗ	известь	САФД
1	100	–	–
2	95,0	5,0	–
3	98,0	–	2,0
4	93,0	5,0	2,0

Образцы готовились из пластичного теста при водовязущем отношении 0,4, что позволило обеспечить более полное протекание реакций гидратации и гидролиза стекло- и кристаллической фазы шлака. Были проведены испытания на прочность образцов, хранившихся в воздушно-влажностных условиях в течение 28 сут (предел прочности при сжатии, МПа: состав 1 – 0,7; состав 2 – 1,0; состав 3 – 1,0; состав 4 – 1,2), и после гидротермального твердения в автоклаве при избыточном давлении насыщенного водяного пара 1,0 МПа, температуре 184 °С и времени изотермической выдержки 6 ч (предел прочности при сжатии, МПа: состав 1 – 12,4; состав 2 – 13,2; состав 3 – 14,8; состав 4 – 17,2). Из приведенных данных видно, что автоклавирование значительно ускоряет процесс гидратации шлака и позволяет предположить его эффективное использование в качестве вяжущего в составе автоклавного ячеистого бетона.

При помощи рентгенофазового анализа были изучены продукты твердения указанных образцов. На рентгенограммах шлаковых образцов состава 1, твердение которых происходило на воздухе в течение 28 сут, идентифицируются рефлексы ларнита β -2CaO·SiO₂ и шеннонита γ -2CaO·SiO₂ ($d = 0,324; 0,304; 0,278; 0,274; 0,261; 0,228; 0,218; 0,202; 0,180; 0,158$ нм), гидросиликатов магния 2MgO·3SiO₂·2H₂O ($d = 0,740; 0,366; 0,261; 0,173; 0,153; 0,131$ нм) и 3MgO·2SiO₂·2H₂O ($d = 0,736; 0,366; 0,249; 0,182; 0,153; 0,141; 0,125$ нм), гидросиликата кальция 2CaO·SiO₂·H₂O ($d = 0,304; 0,287; 0,241; 0,182$ нм). По значительному снижению интенсивности дифракционных отражений ларнита β -2CaO·SiO₂, повышению интенсивности рефлексов гидросиликата кальция 2CaO·SiO₂·H₂O, а также дополнительному появлению низкоосновных гидросиликатов кальция CSH(I) ($d = 0,307; 0,304; 0,275; 0,195; 0,164$ нм) установлено, что гидротермальная обработка способствует более полной гидратации основных фаз шлака. Исходя из характера рентгенограмм, можно судить о высоком

содержании в образцах субмикроструктурной гелевой фазы, которая в присутствии довак-активаторов может кристаллизоваться, тем самым упрочняя твердеющую систему, что является скрытым резервом для повышения вяжущего потенциала шлака.

Введение в сырьевую смесь извести в качестве активатора твердения шлака обусловило щелочную активацию процесса гидратации шлаковых минералов, о чем свидетельствовало значительное увеличение интенсивности дифракционных отражений низкоосновных гидросиликатов кальция CSH(I) ($d = 0,352; 0,304; 0,228; 0,210; 0,192; 0,144$ нм), в том числе и тоберморита ($d = 0,352; 0,304; 0,287; 0,215$ нм). На рентгенограммах указанных образцов после автоклавной обработки также фиксируются рефлексы портландита Ca(OH)_2 ($d = 0,492; 0,311; 0,262; 0,192; 0,179; 0,168; 0,148; 0,144$ нм), который в реальной ячеистобетонной смеси будет вступать во взаимодействие с SiO_2 с образованием гидросиликатов кальция различной основности.

С целью сульфатной активации шлака в состав 3 вводили САФД. Шлаковые образцы в данном случае также характеризовались снижением интенсивности дифракционных отражений ларнита по сравнению с составом 1 и повышением интенсивности максимумов гидросиликатов кальция $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($d = 0,420; 0,390; 0,327; 0,287; 0,280; 0,252; 0,241; 0,206; 0,178; 0,171$ нм) и CSH(I) ($d = 0,418; 0,352; 0,304; 0,265; 0,216$ нм). В связи с тем что в составе ячеистобетонных смесей используется известь, которая независимо от используемого активатора будет оказывать влияние на процесс гидратации шлака, целесообразным являлось одновременное использование добавки САФД и извести при приготовлении образцов (состав 4).

На основании анализа состава продуктов твердения модельных смесей установлено, что использование комплексного активатора приводит к синергетическому эффекту, который заключается в значительном повышении степени закристаллизованности продуктов твердения и отсутствии негидратированного белита после автоклавной обработки по сравнению с составами 1–3. Для образца, подвергнутого гидротермальной обработке, характерными являются интенсивные дифракционные максимумы низкоосновных гидросиликатов кальция CSH(I) ($d = 0,274; 0,265; 0,202; 0,198; 0,141; 0,128$ нм), а также снижение интенсивности максимумов портландита по сравнению с составом 2, что свидетельствует о более высокой степени связывания его в новообразовании.

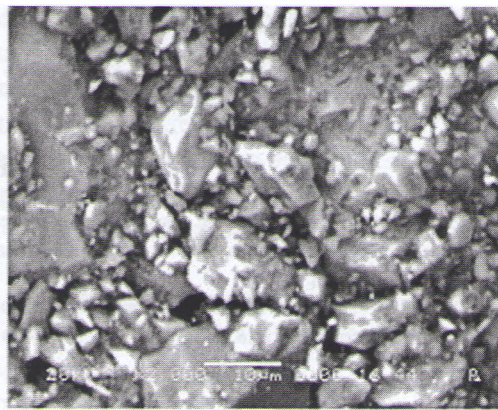
Отсутствие этtringитоподобных фаз в продуктах твердения образцов состава 3 и 4 объясняется недостаточным уровнем pH среды для их стабильного существования. В связи с этим сульфоалюмоферрит кальция в составе САФД при твердении образцов как на воздухе, так и в условиях автоклавной обработки будет подвергаться гидролизу с образованием высокодисперсных $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Al(OH)_3 и Fe(OH)_3 . Указанные соединения способны вступать во взаимодействие с гелеобразными продуктами частичной гидратации шлаковых минералов с образованием кристаллических новообразований, что, по-видимому, и обеспечивает эффект активации шлака за счет снижения величины диффузионного торможения воды через слой гидратных соединений на поверхности его частиц.

Фотографии наиболее характерной поверхности скола образцов составов 1 и 4 представлены на рисунке. Из них видно, что микроструктура представленных образцов имеет значительные морфологические отличия. На фотографиях поверхности скола образца состава 1, твердевшего как на воздухе, так и в автоклаве, видны достаточно крупные скопления непрореагировавших частичек шлака размером 5–15 мкм, а также отдельные кристаллы β - и g - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Имеются также мелкие зернистые кристаллы высокоосновных гидросиликатов кальция размером 0,5–3,0 мкм и большое количество аморфной фазы.

Микроструктура продуктов твердения образцов состава 4 представлена гидросиликатами кальция и магния с различным строением кристаллов (пластинчатым, чешуйчатым и волокнистым) и аморфной фазой. Волокнистые кристаллы имеют размер 0,5–3,0 мкм в длину и 0,1–0,3 в диаметре, а пластинчатые и чешуйчатые – от 1,0 до 5,0 мкм. Форма и размер кристаллов зависят предположительно от их основности. Как видно из фотографий, они объединены в относительно крупные блоки размером 2,5–3,5 мкм, заполняющие поры и сшитые между собой волокнами. Очевидно, что морфологические особенности продуктов гидратации шлака с добавкой САФД и извести (более высокая плотность структуры, наличие хорошо закристаллизованных гидросиликатов кальция различных размеров и формы) являются предпосылкой для значительного по-



1а



1б



4а



4б

увеличение $\times 2000$

Микроструктура образцов составов 1 и 4: 1а, 4а – образцы соответствующих составов, твердевшие в воздушно-влажных условиях; 1б, 4б – то же после автоклавной обработки

вышения прочности продуктов твердения ячеистого бетона на основе шлака при условии его комплексной химической активации.

Для определения оптимального состава ячеистобетонной смеси на основе шлака с добавкой в качестве активатора твердения САФД (1,5 % от массы сухих компонентов) были синтезированы образцы различного состава. Шлак вводили взамен 30–70 мас.% извести, 10–50 мас.% портландцемента. Установлено, что максимальной прочностью по сравнению с контрольными обладают образцы ячеистого бетона с заменой на шлак 70 мас.% извести и 30 мас. % портландцемента (повышение прочности в 2,1 раза). Значительным повышением прочностных характеристик обладают также образцы с заменой 30–70 мас.% извести, 30–50 мас.% портландцемента (повышение прочности в 2,1 раза) и с заменой 30–50 мас.% извести, 30 мас.% портландцемента (повышение прочности в 1,9–2,0 раза). Аналогичная тенденция повышения прочностных показателей наблюдается и для других марок по плотности (D200–D300, D500).

Таким образом, установлена возможность получения автоклавного ячеистого бетона повышенной прочности на основе электросталеплавильного шлака при условии его комплексной химической активации за счет модифицирования продуктов твердения, что является предпосылкой для значительного улучшения других физико-механических и теплофизических свойств материала.

Литература

1. Мечай А. А., Барановская Е. И. // Проблемы современного бетона и железобетона: материалы III Междунар. симпоз. 2011. Т. 2. С. 369–387.
2. Мечай А. А., Барановская Е. И. // Строительная наука и техника. 2011. № 5 (38). С. 40–44.
3. Мечай А. А., Барановская Е. И., Ласанкин С. В. // Труды БГТУ. 2011. № 3: Химия и технология неорган. в-в. С. 40–44.
4. Барановская Е. И. // Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления: материалы Междунар. науч.-техн. конф. 2011. С. 46–53.