

УДК 621.273.218:622.001/470.312:661.3:666.9.015.7:691.33:691.34

И.А. Ощепков, З.А. Худоносова

**ПОБОЧНЫЕ ПРОДУКТЫ ХИМИИ – НА-СОЛИ ОРГАНИЧЕСКИХ,
МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ И МЕТАЛЛУРГИИ – ДОМЕННЫЙ
И СТАЛЕПЛАВИЛЬНЫЙ ШЛАКИ КАК СЫРЬЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА
МАЛОЦЕМЕНТНЫХ И БЕСЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ**

Для обеспечения всё более возрастающих масштабов и темпов строительства требуется не только повышение эффективности использования сырья, но и необходимости расширения сырьевой базы для производства строительных материалов – бетонов на минеральной алюмосиликатной основе (АСМ), модифицированных органическими и неорганическими солевыми компонентами. Решению названной проблемы во многом может способствовать применение вторичных АСМ – металлургических шлаков доменного и сталеплавильного производств как гидравлических вяжущих веществ, модифицированных химическими активными солевыми добавками на основе побочных продуктов химии.

Следует отметить, что применение доменных шлаков в производстве минеральных вяжущих веществ известно с давних времен. Отдельные их виды, например, применяют в России и за рубежом в производстве шлакопортландцементов (ШПЦ). В дальнем зарубежье для этих целей применяют только те виды доменных шлаков, которые удовлетворяют критериям – модулям активности (МА), зависящим от соотношений масс присутствующих в них оксидов CaO , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 и позволяющих оценить их самостоятельную способность проявлять гидравлическую активность как вяжущих веществ [1] в присутствии добавок щелочей. В отечественной технической литературе такие комбинации веществ часто называют шлакощелочными вяжущими.

Основными компонентами сырьевых смесей

для производства малоцементных и бесцементных бетонов применены тонкомолотые доменный гранулированный шлак (ДШ) Кузнецкого металлургического комбината (г. Новокузнецк) и электросталеплавильный шлак (СШ) завода «Амурсталь» (г. Комсомольск-наАмуре), химические составы которых приведены в табл. 1.

Гидравлическая активность шлаков оценена по показателям – модулям активности (МА), предложенным ранее для оценки гидравлической активности доменных шлаков зарубежными исследователями Паркером и Нерсом [2] (1)

$$\text{МА-1: } (\text{CaO} + \text{MgO} + \frac{1}{3}\text{Al}_2\text{O}_3) / (\text{SiO}_2 + \frac{2}{3}\text{Al}_2\text{O}_3) > 1,0, \quad (1)$$

а также признанным в Японии [1] (2)

$$\text{МА-2: } (\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3) / \text{SiO}_2 > 1,4 \quad (2)$$

У шлаков ДШ эти модули составили: МА-1 = 1,10; МА-2 = 1,68, а у шлаков СШ – МА-1 = 1,93; МА-2 = 2,63 и удовлетворяли требования зависимости (1) и (2).

По результатам минералогического анализа – рентгеновской дифрактометрии электросталеплавильный шлак содержал ларнит $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$, оксид железа FeO , четырехкальцевый алюмоферрит $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$, монтичеллит CaMgSiO_4 , кристобаллит, кварц SiO_2 , магнетит, полиавгит, соединения группы шпинелей – R_0 , R_2 , R_3 (R^{2+} - Mg, Fe; R^{3+} - Fe, Al, Cr, Mn), R_2SiO_4 , а также примесь органики (при 725, 805 и 875°C). В шлаке содержались термически инертные материалы. Органика, фиксируемая при приведенных выше температурах, представляла собой среднетемпературный кокс.

Таблица 1. Химический состав metallurgических шлаков

Шлак (индекс)	Массовые доли оксидов, %							
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	SO_3
Доменный (ДШ)	35,49	15,56	2,42	12,46	31,95	0,67	0,67	0,78
Электросталеплавильный (СШ)	21,58	7,78	21,42	16,84	32,18	0,05	0,05	0,10

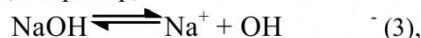
Таблица 2. Химический состав бороугольной золы уноса и портландцемента

Наименование компонентов бетонных смесей	Массовая доля оксидов, %									
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	CaO_{cb}	K_2O	Na_2O	SO_3	ППП
Бороугольная зола уноса (ЗВ)	28,60	13,76	18,39	3,20	27,19	5,67	0,40	0,45	1,44	0,90
Портландцемент (ПЦ)	24,64	6,43	5,00	3,05	55,67	-	0,42	0,26	2,43	2,10

В производстве бесцементных бетонов применили ДШ совместно с высококальциевой золой уноса (ЗВ), образующейся от сжигания Канско-Ачинских бурых углей на тепловых электростанциях [3,4]. При получении малоцементных бетонов использовали ДШ, подвергнутый помолу в цементных мельницах совместно с портландцементным (ПЦ) клинкером [5], в результате которого в промышленности получают ШПЦ. Применили также СШ завода «Амурсталь» [6] и сталелитейный шлам Юргинского машиностроительного завода (Кемеровская область) [7]. При этом в состав бетонных смесей вводили определенное количество портландцементов (ПЦ) марок М400 Спасского (Дальний Восток) и Топкинского (Кемеровская область) цементных заводов соответственно. Химический состав ЗВ и ПЦ приведен в табл. 2.

Модули гидравлической активности ЗВ составили: МА-1 = 1,08; МА-2 = 2,86, а ПЦ – МА-1 = 2,89; МА-2 = 2,64, также удовлетворяющие зависимостям (1) и (2).

В отличие от существующей щелочной активизации гидравлической активности минералов доменных шлаков [1], в результате которой с момента затворения сухой бетонной смеси водой, щелочи – их ионы, на которые они диссоциируют в водной среде, например,



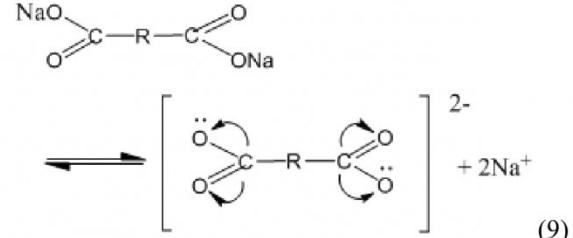
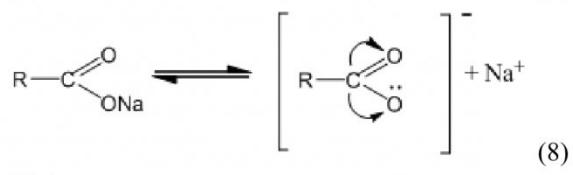
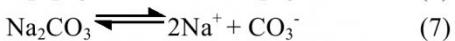
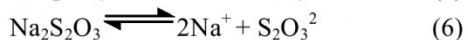
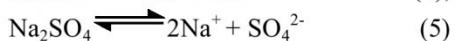
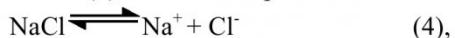
ускоряют реакции гидратации шлаковых минералов и других компонентов шлаковых составляющих, а затем и реакции дегидратации с образованием кристаллических структур бетонного камня, нами предложена солевая активизация.

В качестве солевых активизаторов разработаны и применены побочные продукты химических производств изопропилфенилпарафенилендиамина (диафена «ФП») – смеси Na-солей минеральных кислот – соляной, серной и тиосерной (NaCl , Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), входящих в состав Солута [8] и капролактама, образующиеся на стадии окисления циклогексана с получением целевых промежуточных углеводородов – циклогексанола и циклогексанона, побочные продукты которой – Na-соли органических кислот – монокарбоновых: муравьиной $\text{H-COO}\text{Na}$, уксусной $\text{CH}_3\text{-COONa}$, пропионовой $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COONa}$, масляной $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COONa}$, валериановой $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COONa}$, капроновой $\text{CH}_3\text{-}(\text{CH}_2)_4\text{-COONa}$, каприловой $\text{CH}_3\text{-}(\text{CH}_2)_6\text{-COONa}$ и дикарбоновых: адипиновой $\text{NaOOC-(CH}_2)_4\text{-COONa}$, глутаровой $\text{NaOOC-(CH}_2)_3\text{-COONa}$, янтарной $\text{NaOOC-(CH}_2)_2\text{-COONa}$ и щавелевой NaOOC-COONa , полученных нейтрализацией гидроксидом натрия соответствующих кислот, выделенных из оксида, и являющимися компонентами ЩСПК [9].

Применили также неорганические солевые добавки «Черный щелок» (СТП 2.0018.038-79), содержащий смесь карбоната-, сульфида-, сульфата-, гидроксида натрия (Na_2CO_3 , Na_2S , Na_2SO_4 ,

NaOH) и «Зеленый щелок» (СТП 2.0018.029-78), включающий Na_2CO_3 , Na_2S , Na_2SO_4 и NaOH , производимые Комсомольским-на-Амуре целлюлозно-картонным комбинатом. Подобные щелоки производятся также другими предприятиями России, в том числе целлюлозно-бумажными.

Na-соли минеральных и органических кислот хорошо растворимые в воде затворения свежеприготовленных бетонных смесей, содержащих алюмосиликатное сырье, диссоциируют, как и NaOH , упомянутый выше (3), на ионы по реакциям



соответственно. Соли монокарбоновых (8) и дикарбоновых кислот (9) являются анионными поверхностно-активными веществами [10]. Нами установлено, что работа адсорбции, характеризующая поверхностную активность веществ, молекулы которых состоят из четного числа углеродных атомов в цепи, выше, чем у соседних молекул с нечетным числом углеродных атомов. Это объясняется различным пространственным расположением концевых групп в цепи молекул. В четном ряду они расположены по разные стороны от оси молекул, а в нечетном – по одну сторону (см. структурные формулы веществ, приведенные выше).

Анионы примененных солей увеличивают ионную силу водной среды бетонных смесей и ускоряют растворимость минеральных компонентов вторичного алюмосиликатного сырья – их гидратацию и последующую за ней дегидратацию с образованием кристаллических структур бетонного камня.

Диссоциация хлорида-, сульфата- и карбоната натрия на ионы предопределяет их участие в реакциях ионного обмена с компонентами алюмосиликатных материалов или с продуктами их гидратации. Например, содержащаяся в них SiO_2 гидратируется с образованием кремниевой кислоты по реакции (10)

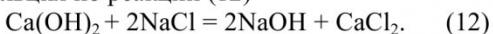


а свободный оксид кальция в процессе гидратации при приготовлении бетонной смеси взаимодействует

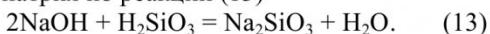
вует с водой по реакции (11)



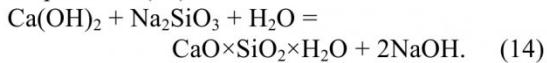
Гидроксид кальция реагирует с хлористым натрием с получением натриевой щелочи и хлористого кальция по реакции (12)



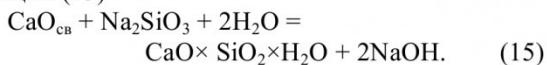
Гидроксид натрия хорошо растворим в воде: при 20°C 109 г его растворяется в 100 г воды, а при 100°C – 342 г [11], диссоциируя на ионы Na^+ и OH^- (3) и при атаке этими ионами в водной среде кремниевой кислоты (см. редакцию 10), а также кремниевой кислоты (твердой), обволакивающей внешнюю поверхность – оболочку сферочастиц зол уноса (от сжигания твердых топлив), а также сферочастиц шлака, образующихся в процессе его сухого помола, из кальциевого стекла, образует силикат натрия по реакции (13)



Силикат натрия в водной среде взаимодействует с гидроксидом кальция, образовавшимся по реакции (9) с образованием гидросиликата кальция по реакции (14)



Гидросиликат кальция образуется также по реакции (15)

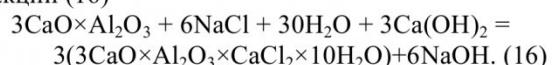


После разрушения пленки кремниевой кислоты на поверхности стеклофаз по реакции (13) начинают разрушаться наиболее стойкие алюмосиликатные компоненты стекла с образованием гидрогранатов, например, известково-алюминиевого граната $3\text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times 3\text{SiO}_2$ и другие минералы, содержащиеся в незначительных количествах в шлаках и золах уноса, характерные для цементного клинкера, а также минералы природного характера, проявляющие гидравлическую активность: одни в условиях нормального твердения, например, двухкальциевый силикат β -модификации гидролизуется до двухкальциевого гидросиликата $\beta-2\text{CaO} \times \text{SiO}_2 \times \text{H}_2\text{O}$, другие – в условиях термовлажностной обработки, например, двухкальциевый силикат γ -модификации гидролизуется до двухкальциевого гидросиликата $\gamma-2\text{CaO} \times \text{SiO}_2 \times \text{H}_2\text{O}$ и до $\alpha\text{-CaO} \times \text{SiO}_2 \times \text{H}_2\text{O}$. Ранкинит $3\text{CaO} \times \text{SiO}_2$ в присутствии оксидов кальция и кремния гидролизуется до двухкальциевого гидросиликата $2\text{CaO} \times \text{SiO}_2 \times \text{H}_2\text{O}$ и до гидросиликата кальция $\text{CaO} \times \text{SiO}_2 \times \text{H}_2\text{O}$. Окерманит $2\text{CaO} \times \text{MgO} \times 2\text{Si}_2\text{O}$ при термовлажностной обработке гидролизуется при наличии извести до дигидродвухкальциевого силиката $2\text{CaO} \times \text{SiO}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ и гидросиликата магния $\text{MgO} \times \text{SiO}_2 \times \text{H}_2\text{O}$, а геленит $2\text{CaO} \times \text{SiO}_2 \times \text{Al}_2\text{O}_3$ в присутствии извести – до гидрата геленита $2\text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{SiO}_2 \times 8\text{H}_2\text{O}$. Аналогично гидролизуются волластонит $3\text{CaO} \times 3\text{SiO}_2$ или $\text{CaO} \times \text{SiO}_2$, аортит $\text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times 2\text{SiO}_2$.

Характеризуя процессы солевой активизации вяжущих свойств вторичных алюмосиликатов,

следует отметить, что в присутствии, например, хлористого натрия алюмосиликатная система сама становится источником образования щелочи – гидроксида натрия (см. реакции 12, 14, 15). Гидроксид натрия, оставшийся в свободном состоянии, карбонизируется и приводит к созданию устойчивой высокощелочной среды, повышающей коррозионную стойкость стальной арматуры в затвердевшем железобетоне.

Ион хлора, образующийся по реакции (4) в водной среде при диссоциации хлористого натрия, считающимся коррозионно-активным при воздействии на стальную арматуру, не вызывает опасений, поскольку, участвуя в кристаллохимических реакциях, образует гидрохлоралюминат кальция по реакции (16)



Названные выше исходные минералы шлаков и зол уноса могут являться зародышами кристаллизации при формировании кристаллической структуры искусственных конгломеров бесцементных и малоцементных бетонов.

Предложенная солевая активизация побочными продуктами производства капролактама [9] и диафена «ФП» [8] вторичного алюмосиликатного сырья особенно наглядно проявилась при создании бесцементных бетонов только на основе ЗВ и только на основе нефелинового шлама (НШ) глиноземного производства, который имел модули гидравлической активности МА-1 = 1,69; МА-2 = 1,89, прочностью 44 МПа (на основе ЗВ) и 11 МПа (на основе НШ) в условиях естественного твердения, сведения о которых приведены в работах [6, 12-17].

При разработке бесцементных бетонов на основе шлакосолевых вяжущих материалов, в том числе при их сочетании с золосолевыми вяжущими, а также малоцементных бетонов с привлечением клинкерных вяжущих веществ, использованы современные методы исследования сырьевых материалов для бетонных смесей, процессов формирования на их основе бетонов и полученных (товарных) бетонов – физические, химические, минералогические, физико-химические, в том числе газожидкостную хроматографию, при анализе побочных продуктов органической химии [18], рентгеноструктурный, дифференциальный-термический, электронно-микроскопический – с применением электронных микроскопов систем УЭМВ-100К, РЭМ-100У, Джейол, петрографический [6].

Производство бесцементных и малоцементных бетонов с применением новых шлакосолевых вяжущих материалов. В качестве шлаковых составляющих вяжущих материалов применены сталеплавильный (СШ) и доменный шлаки (ДШ) металлургии.

Сталеплавильный шлак (СШ) для бесцементных бетонов. Предварительными экспериментами

Таблица 3. Состав бетонной смеси на основе шлако-солевого вяжущего (СШ + Na-соли Солута) и прочность бетона

Компоненты сырьевых смесей. Прочность бетонов	Показатели бетонных смесей и бетонов, номера составов	
	1 (для сравнения)	2
<u>Компоненты, г:</u>		
тонкомолотый сталеплавильный шлак (СШ) «Амурстали»	1500	1500
песок Амурский речной	500	500
Солут	0	30
вода	250	230
<u>Прочность бетона, МПа:</u>		
-при изгибе образцов-балочек размерами 40×40×100 (мм);	менее 0,5	1,40
-при сжатии образцов-кубиков размерами 100×100×100 (мм)	менее 1,0	2,15

Таблица 4. Составы бесцементного бетона на основе шлако-солевого вяжущего и малоцементных бетонов на основе шлако-солевых вяжущих с сокращенным расходом цемента и прочность бетонов

Наименование показателей	Единицы измерения	Показатели бетонных смесей и бетонов, номера составов				
		3	4	5	6	7
<u>Компоненты смеси:</u>						
тонкомолотый сталеплавильный шлак (СШ) «Амурстали»	кг/м ³	880	704	440	440	704
портландцемент Новоспасского цементного завода (ПЦ-400)	кг/м ³	0	176	220	440	176
песок Амурский речной	кг/м ³	110	110	330	198	198
щебень Амурский речной	кг/м ³	1270	1270	1270	1270	1270
побочные солевые продукты химии:						
Солут	кг/м ³	8,80	8,80	8,80	8,80	8,80
Зеленый щелок	кг/м ³	7,52	7,52	7,52	0	0
Черный щелок	кг/м ³	0	0	0	3,2	3,2
<u>Свойства бетонной смеси и бетона:</u>						
осадка конуса	мм	150	150	150	150	150
объемная масса	кг/м ³	2350	2370	2350	2350	2360
прочность образцов – кубиков бетона размерами 100×100×100 (мм) при сжатии:						
в суточном возрасте	МПа	1,80	5,44	10,90	10,90	4,80
в 28-суточном возрасте	МПа	2,00	9,50	14,90	12,80	7,03

установлено, что тонкомолотый сталеплавильный шлак (фракция N 008) обладает слабой гидравлической активностью (см. табл. 3), обусловленной недостатком в измельченном в шаровой мельнице СШ алюминантной составляющей в свободном состоянии. Значительная ее доля, а также для других оксидов, например, кальция, оказались запертными во внутренних полостях образующихся при «сухом» помоле в барабанных шаровых мельницах сферочастец, окутанных оболочкой из кальциевого стекла, наружная поверхность которого покрыта твердой пленкой кремниевой кислоты, как показано в работе [13]. Поскольку вещества оболочки и пленки труднорастворимы в исходной воде затворения бетонных сухих смесей, то быстрая их гидратация в период приготовления водносырьевой бетонной смеси была бы затруднена без посторонней помощи – наличия в ней солевых или щелочных добавок, диссоциирующих в водной среде на ионы. Это увеличивает ионную силу образующегося водного раствора и

ускоряет протекание ионообменных реакций между компонентами химических добавок и ингредиентами вторичных алюмосиликатов, в данном случае – металлургических шлаков. Следует отметить, что недостаток алюминантной составляющей во вторичных АСМ может быть устранен добавлением в исходные сырьевые смеси тонкомолотого боя обожженного красного глиняного кирпича, – по сведениям, приведенным в работе [6].

В качестве активизаторов гидравлического твердения СШ служили Na-соли минеральных кислот – компонентов «Солут» [8], либо самостоятельно – в пробных лабораторных смесях (см. табл. 3), либо совместно с добавками «Зеленый щелок» или «Черный щелок» - с ним совместимыми (см. табл. 4).

Образцы балочек и кубиков бетонов составов 1 и 2 (см. табл. 3) и кубиков бетонов составов 3-7 (см. табл. 4) в соответствующих металлических формах подверглись тепловлажностной обработке при температуре 85-90°C по режиму 3+6+3 (подъ-

ем температуры + изотермический прогрев + осаждение), ч.

Результатами эксперимента показано, что СШ обладает гидравлической активностью (состав 1, табл. 3), усиливающейся в присутствии солевых минеральных веществ (состав 2, табл. 3; состав 3, табл. 4; составы 2, 3, 5, табл. 5), формирующих шлако-солевую вяжущую бесцементную систему, пригодную для применения, например, в качестве твердеющей закладки подземных горных выработок [4].

Сталеплавильный шлак (СШ) для малоцементных бетонов. Выполнены промышленные испытания по получению малоцементных песчаных бетонов – строительных стяжек и изделий – подоконных досок. Было апробировано 5 новых составов бетонорастворных смесей в сравнении с применяемым в промышленности (состав 6). Характеристики составов приведены в табл. 5.

Воду дозировали при приготовлении каждого состава сырьевой смеси в количествах, необходимых для достижения осадка конуса 5-7 см. В составах 2-4 расход цемента был сокращен на 10% с заменой его тем же количеством шлаковой муки (СШ) завода «Амурсталь». В составе 5 расход цемента был сокращен на 20% по сравнению с промышленным (производственным) составом 6. Состав 1 – производственный с солевыми компонентами – Солутом и ЩСПК, без применения шлаковой муки. Компонент Солут вводили в исходную сырьевую смесь в сухом состоянии в количестве 1,5% от массы цемента, а компонент ЩСПК – с водой затворения в количестве 0,3%.

Бетоны с производственным составом смеси 6 и составом смеси 3 пропарены по существующему на заводе циклу в течение 16 часов, а составы 1,2,4,5 – по сокращенному на 6 часов режиму, т.е. в течение 10 час. Все изделия составов 1-6 перед пропариванием выдерживали в течение 6 час.

Результаты исследований (испытаний) новых гидравлических вяжущих веществ – «сталеплавильный шлак + солевые компоненты» свидетель-

ствуют о возможности производства низкомарочных малоцементных бетонов со снижением (с экономией) расхода цемента на 10-20% при сокращении продолжительности их тепловой обработки примерно на 30%. ЩСПК воздействовал на бетонные смеси как пластификатор. Воды при их приготовлении требовалось на 10-17% меньше.

В заводских условиях одного из строительных комбинатов Дальнего Востока апробирован и принят к внедрению малоцементный щебеноно-песчаный бетон с включением в состав сырьевой смеси тонкомолотого СШ и активизаторов Солут и ЩСПК для производства формованных изделий. Массовые доли компонентов в смеси составляли, % : тонкомолотый СШ - 28,65; ПЦ-400 - 3,10; щебень - 51,67; песок - 8,05; вода - 8,13; Солут - 0,36; ЩСПК - 0,04;. Осадка конуса бетонной смеси составляла 150 мм, а её средняя плотность – 2360 кг/м³. Бетон естественного твердения имел прочность 8, а подвергнутый термовлажной обработке – 11 МПа (в условиях сокращенного на 6 часов режима пропаривания).

В производстве тяжелых бетонов реальная замена природных заполнителей на золошлаковые смеси, дробленые и тонкомолотые СШ. Так, для одного из машиностроительных предприятий Кузбасса, имеющего сталеплавильное, стале- и чугунолитейное производство и ТЭЦ – один из энергоблоков которой работал на каменном, а другой – на буром угле, нами разработаны составы малоцементных бетонов с заменой 15-31% цемента на буроугольную золу уноса или тонкомолотый СШ в смеси с тонкомолотой твердой частью лигейных шлаков фракций N 008. Фракции этих материалов более N 008 учитывались в дозировке заполнителей – песчано-гравийных (щебеночных) компонентов бетонных смесей. Составы бетонов прочностью 10,0; 12,0; 15,0 и 20,0 МПа с показателями плотности 2040-2350 кг/м³, водонепроницаемости В 2 и морозостойкости F 35-50 приняты предприятием к реализации в малоэтажном строительстве.

Таблица 5. Характеристика бетонных смесей и бетонов

Наименование показателей бетонных смесей и бетонов	Показатели составов (1-6) бетонных смесей и бетонов					
	1	2	3	4	5	6
<u>Расход компонентов, кг:</u> портландцемент Новоспасского цементного завода тонкомолотый сталеплавильный шлак «Амурстали» песок Амурский речной	9,000 - 27,000	8,100 0,900 27,000	8,100 0,900 27,000	8,100 - 27,000	7,200 1,800 27,000	9,000 - 27,000
<u>Солевые компоненты:</u> Солут (сухие соли) ЩСПК (по сухому веществу) вода	0,135 0,027 4,350	0,135 0,027 4,000	0,135 0,027 3,700	0,122 0,024 4,000	0,135 0,027 4,000	- - 4,440
Осадка конуса (по прибору АГР), см	4,5	6,0	5,5	6,8	5,7	5,8
Продолжительность пропаривания, ч	10	10	16	10	10	16
Прочность при сжатии (в суточном возрасте после пропаривания), МПа	10,20	9,40	8,98	8,70	6,90	9,80

Доменный шлак (ДШ) для бесцементных бетонов. Для использования при подземной разработке полезных ископаемых с закладкой выработанного пространства разработан, испытан в лаборатории закладки ИГД им.А.А.Скочинского (г. Люберцы), с участием её специалистов, бесцементный бетон – закладочная твердеющая смесь на основе шлакосолевого в сочетании с золосолевыми вяжущими материалами [3]. В качестве компонентов вяжущих материалов применены тонкомолотый ДШ Кузнецкого комбината, высокальциевая зола уноса от сжигания бурых углей на ГРЭС и ТЭЦ с содержанием CaO до 30-40% и негорючие Na-соли – Солут. Заполнителем служил дроблено-молотый ДШ – фракции более N 008. Соотношение компонентов смесей было следующим (% масс.): буроугольная зола уноса (15-30); молотый гранулированный ДШ, в т.ч. тонкомолотый (46-58); Солут(0,3-0,6); вода(23-26). Для увеличения подвижности смеси рекомендовано применять ЩСПК в качестве пластификатора в количестве 0,2-0,3% от массы золы уноса. При применении ЩСПК требуется меньший расход воды на приготовление смеси. Смесь к месту подземной укладки может транспортироваться ленточным или трубопроводным транспортом. Подвижность такой смеси характеризуется осадкой конуса СтройЦНИЛа более 15см. Прочность при одноосном сжатии образцов естественного твердения составляла после 14 суток ~ 6, а после 28 суток ~ 11 МПа. Технологический узел для приготовления смеси был включен институтом «Сибгипрошахт» в проект Комплекса упрочненной заливки (КУЗ-120), вступившего в строй на шахте «Коксовая» в Кузбассе.

Доменный шлак (ДШ) для малоцементных бетонов. Изучен в промышленных условиях на производственной базе одного из цементных заводов в Кузбассе процесс шлакосолевой активизации гидравлического твердения ДШ, подвергнутого его помолу совместно с портландцементным (ПЦ) клинкером в цементной мельнице с получением нового шлакопортландцемента (ШПЦ) за счет введения солевого компонента – Солута. Солут состоит из смеси Na – солей минеральных кислот при следующем их соотношении по массе, %: NaCl – 20÷30; Na₂SO₄ – 40÷60; Na₂S₂O₃ – 18÷30. Соли хорошо растворимы в воде затворения при приготовлении бетонных смесей, диссоциируют на ионы. Образующиеся катион натрия, сульфат – и тиосульфат анионы (см. реакции (4-6)) ускоряют реакции гидролиза компонентов ДШ, а также клинкерных минералов и последующее формирование кристаллических структур бетонного камня в ранние сроки. Ввод 1,0 – 1,5% Солута от суммарной массы размалываемых ДШ и ПЦ (клинкера) обеспечивал прирост прочности образцов, твердевших в естественных условиях в течение 3 суток на 3-6 МПа. Настолько же увеличивался прирост прочности 28-ми суточных образцов. Че-

рез 3 суток после пропаривания прирост составлял ~ 2 МПа, а через 28 суток ~ 6-7 МПа.

Изучение гидратации и твердения в раннем возрасте ШПЦ с солевым компонентом и без него показало, что фазовый состав гидратных образований в цементах идентичен. Продукты гидратации представлены призматическими кристаллами этtringита, игольчатыми и пластинчатыми кристаллами гидросиликатов кальция типа CSH(B) и C₂SH₂, а также гидроксидом кальция. Однако, в ШПЦ с солевым компонентом Солут уже в начальные сроки твердения отмечено повышенное содержание этtringита и гидросиликатов кальция, формирующих более высокую прочность ШПЦ в возрасте 3 суток. За счет растворения компонентов Солута, ускоряется процесс гидролиза силикатных составляющих ДШ и ПЦ (клинкера), о чем свидетельствовало интенсивное поступление CaO в жидкую фазу. Высокое содержание CaO сохраняется до 5ч твердения, а затем снижается. В жидкой фазе ШПЦ без солевого компонента этот показатель ниже и сохраняется на одном уровне вплоть до 17 часов твердения и затем постепенно снижается, т.е. гидратация и твердение цемента развиваются медленнее.

Более интенсивное образование гидросульфоалюмината кальция в ШПЦ с солевым компонентом в начальные сроки твердения подтверждается резким снижением содержания SO₃ в жидкой фазе.

Другим показателем активности процессов гидратации в различные сроки твердения является количество химически связанный воды в формирующемся ШПЦ. У ШПЦ с солевым компонентом этот показатель был существенно выше, чем у ШПЦ без него в изученном интервале времени твердения – от 5 мин. до 3 суток.

Гидравлическая активность ШПЦ с солевым компонентом (нового ШПЦ) в возрасте 3 суток на 4 МПа, а через 28 суток на 2 МПа была выше активности ШПЦ без солевого компонента.

Производственные испытания бетона, изготовленного из нового ШПЦ (опытно-промышленная партия 900 тонн) показали, что он характеризуется повышенной удобоукладываемостью, на 25-30% сокращается длительность тепловой обработки изделий и улучшается их внешний вид.

Результатами исследований, а также промышленной апробации малоцементного бетона на основе нового ШПЦ, полученного при совместном помоле ДШ и ПЦ-клинкера, активизированных солевым компонентом Солут, показана возможность производства быстротвердеющего шлакопортландцемента.

Таким образом, установлена возможность и целесообразность производства малоцементных и бесцементных бетонов на основе или с применением вторичного алюмосиликатного сырья – доменного и сталеплавильного шлаков, модифицированных побочными продуктами химической

промышленности – натриевыми солями органиче-

ских и минеральных кислот.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химия цементов / Под ред. Х.Ф.У. Тейлора. М.: Изд. лит-ры по строительству, 1969. – 501 с.
2. Keil F. Proceed of the 3rd Intern. Sympos on the Chemistry of Cement. London; 1952. Cement and Concrete Assoc., London, 1954. Р. 530.
3. А.с. 1550178 СССР. МКИ 5 Е 31 F 15/00. Состав закладочной твердеющей смеси / И.А. Ощепков, О.М. Кодолов и др. 1990, БИ N10.
4. *Ощепков И.А.* Бесцементные бетонные смеси для закладки подземных горных выработок. Известия вузов. Горный журнал, 2002. – N4. – С.105 – 110.
5. *Ощепков И.А.* Интенсификация твердения шлакопортландцемента / И.А. Ощепков, Т.Я. Гальгерина и др. // Цемент, 1983. – N11. – С.13 – 14.
6. Исследование и внедрение бесцементных вяжущих, полученных с применением физико-механической и химической активации алюмоシリкатного сырья / Отчет о НИР Всесоюзн. ЦНТИ, Н ГР 01880082058 // Научн. рук. Ощепков И.А., отв. исполн. Худоносова З.А. Кемерово: КузГТУ, 1988. – 4.1. – 96 с., 1989. – 4.2. – 32 с.
7. *Ощепков И.А.* Комплексная переработка и использование при получении строительных материалов отходов строительных производств металлургических и машиностроительных предприятий / И.А. Ощепков, З.А. Худоносова, В.В. Грабарь. Информ. листок Кемеровского ЦНТИ. Кемерово, 1995. – N271 – 95. – 4 с.
8. Технические условия ТУ 113-03-13-18-88 «Солут – солевой ускоритель твердения» (отход производства диафена «ФП») / Научн. рук. разраб. Ощепков И.А. Кемерово: КузГТУ, КемГМА, КПО «Азот», 1988. – 21 с.
9. Технические условия ТУ 113-03-488-84 «ЩСП – щелочной сток (отход) производства капролоктама» / Научн. рук. разраб. Ощепков И.А. Кемерово: КузГТУ, КемГМА; М.: ГИАП, НИИЖБ, 1984. 40 с.
10. Поверхностно-активные вещества: Справочник / Под ред. А.А. Абрамзона, Г.М. Гаевого.- Л.: Химия, 1979. – 376 с.
11. Химия. Справочное руководство / Под. ред. Ф.Г. Гаврюченкова.-Л.: Химия, 1975. – 574 с.
12. *Ощепков И.А.* Бесцементный бетон на золосолевом вяжущем / И.А. Ощепков, З.А. Худоносова, Н. . Кособоков. Бетон и железобетон, 1992. – N12. – С.64 – 69.
13. *Ощепков И.А.* Активизация вяжущих свойств высококальциевых зол уноса тепловых электростанций и перспектива экономии цемента в строительстве // И.А. Ощепков, З.А. Худоносова. Известия вузов. Строительство, 1995. – N12. – С.64 – 69.
14. А.с. 1754689 СССР. МКИ С 04 В 28/08, 7/28. Бетонная смесь / И.А. Ощепков, З.А. Худоносова. 1992, БИ N30.
15. Технические условия ТУ 10-69-429-88 «Блоки стен подвалов из тяжелого бесцементного бетона» / Рук. разраб. И.А. Ощепков. М.: ЦНИИЭПСЕЛЬСТРОЙ, Кемерово: КузГТУ, 1988. – 12 с.
16. *Ощепков И.А.* О роли натриевых солей минеральных и органических кислот в формировании искусственных алюмоシリкатных конгломератов / И.А. Ощепков, З.А. Худоносова. Известия вузов. Строительство, 1997. – N11. – С.27 – 32.
17. Исследование механизма и кинетики образования структур искусственных алюмоシリкатных конгломератов на основе отходов энергетической, металлургической и химической промышленности / Отчет о НИР, Н ГР 029600007397 / Выполнена по конкурсу Грантов Госкомвуза России по фундаментальным проблемам в области архитектуры и строительных наук. Раздел 2. Теоретические основы создания эффективных строительных материалов, расширения их сырьевой базы и разработки экологически чистых малоэнергоменных и нетрадиционных технологий. Опубл. в ж. «Известия вузов. Строительство», 1994. – N11. – С.3 – 5 // Научн. рук. НИР Ощепков И.А. Кемерово: КузГТУ, 1996. – 89 с.
18. *Коваленко Л.К.* Определение моно- и дикарбоновых кислот в сточных водах производства капролактама / Л.К. Коваленко, И.А. Ощепков, А.Ф. Чуднов // Охрана окружающей среды и очистка промышленных выбросов: Экспресс-информация. М.: НИИТЭХИМ, 1987. – С.14 – 19.

□ Авторы статьи:

Ощепков
Иван Аввакумович
– канд. техн. наук, ст. научн. сотр. научный
руков. лабораторииохраны окружающей сре-
ды,доц. каф. технологии основного
органического синтеза КузГТУ.
Тел. 384-2-39-63-35

Худоносова
Зинаида Андреевна
– ведущий инженер каф. технологии
основного органического синтеза
КузГТУ. Тел. 384-2-39-63-55