

УДК 691.316 : 666.965.2–405.8

Д.А. ПАНЧЕНКО, Ю.Ф. ПАНЧЕНКО, Г.А. ЗИМАКОВА, В.А. СОЛОНИНА

**ВЛИЯНИЕ ДОМЕННОГО ГРАНУЛИРОВАННОГО ШЛАКА  
НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА  
ПЛОТНЫХ СИЛИКАТНЫХ БЕТОНОВ**

Рассмотрена возможность улучшения структуры и свойств плотных силикатных бетонов автоклавного твердения путем введения в состав тонкомолотого доменного гранулированного шлака. Показано, что при добавлении в известково-песчаную смесь доменного гранулированного шлака в количестве 5 % от общей массы компонентов достигается увеличение плотности и прочности при сжатии. Исследована структура силикатного бетона с помощью ртутной порометрии. Приведенные данные подтверждают активизацию вяжущих свойств шлакообразующих минералов при автоклавной обработке силикатного бетона. По результатам рентгенофазового анализа в продуктах гидротермального синтеза диагностированы цеолитоподобные и гранатовидные гидроалюмосиликаты кальция и сложные гидросиликаты магния.

**К л ю ч е в ы е с л о в а:** силикатный бетон, доменный гранулированный шлак, автоклавная обработка, пористость, прочность.

DOI 10.32683/0536-1052-2020-744-12-23-29

Силикатные изделия являются относительно молодыми и перспективными в плане развития отрасли строительных материалов, максимальные возможности по улучшению их физико-механических свойств еще не достигнуты. Если в технологии цементных бетонов для регулирования их свойств широко применяются специальные химические добавки, то для технологии силикатных бетонов, особенно плотной структуры, таких добавок не существует. Однако для улучшения свойств плотных силикатных бетонов успешно используются природные местные материалы и отходы промышленности.

Существуют исследования, подтверждающие эффективное применение в качестве сырья для производства автоклавных силикатных материалов различных отходов промышленности: шламов кислородно-конверторного производства [1], кизельгуровых шламов [2], золошлаковых отходов ТЭЦ [3], отходов литейного производства, таких как отработанная формовочная смесь, гранулированный ваграночный шлак [4], отходов керамзитового производства [5], отвалного мартеновского шлака [6]. Значительного улучшения свойств можно достигнуть путем применения природного алюмосиликатного сырья, например, глинистых [7], алевропелитовых пород [8], засоленных почв [9].

В исследованиях [10] изучено влияние тонкомолотого полевого шпата в качестве компонента силикатной массы, показано, что существует некоторый оптимально допустимый процент введения, ниже или выше которого эффект становится малозначимым.

Ранее предполагалось, что новообразования, формирующиеся в системе  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  и представленные в основном гидрогранатами, негативно сказываются на прочности и долговечности силикатных бетонов [11].

© Панченко Д.А., Панченко Ю.Ф., Зимакова Г.А., Солонина В.А., 2020

Однако современные исследования доказывают, что синтезируемые гидрогранаты могут играть роль микронаполнителя, оптимизирующего состав цементирующего соединения [12], приводящего к увеличению плотности упаковки материала и его прочности.

Цель работы: оценка возможности применения доменного гранулированного шлака (ДГШ) в качестве сырьевого компонента в плотных силикатных бетонах автоклавного твердения.

В качестве сырья применяли шлаки Нижнетагильского металлургического комбината, которые содержат, %:  $\text{SiO}_2$  – 38,1;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 18,2;  $\text{FeO}$  – 0,2;  $\text{MnO}$  – 0,7;  $\text{CaO}$  – 36,1;  $\text{MgO}$  – 5,5;  $\text{SO}_3$  и S – 1,1.  $M_0$  – 0,74;  $M_a$  – 0,48.

В качестве вяжущего использовали известково-кремнеземистое вяжущее (ИКВ) предприятия ООО «Инвест-силикат-стройсервис», получаемое совместным помолом в шаровых мельницах кварцевого песка и комовой негашеной извести в соотношении 1:2 до удельной поверхности  $4500 \text{ см}^2/\text{г}$  с активностью 48–52 %. Доменный гранулированный шлак подвергали помолу в шаровой лабораторной мельнице до удельной поверхности  $2800 \text{ г}/\text{см}^2$  и вводили в состав известково-песчаной смеси (ИПС) в количестве 5 и 10 % от общей массы компонентов.

ИПС готовили путем смешивания требуемого количества песка, ИКВ и молотого шлака, последующего добавления воды и выдерживания смеси в закрытой емкости в течение 1 ч до полного гашения извести. После этого смесь доводили до формовочной влажности 7–7,5 %. Свойства силикатного бетона изучали на образцах-цилиндрах, диаметром 3 см, высотой 3 см. Образцы изготавливали формованием на ручном прессе при нагрузке  $900 \text{ кгс}/\text{см}^2$ , что соответствует давлению прессования силикатного кирпича. Отформованные образцы помещали в промышленный автоклав для автоклавной обработки при давлении 0,9 МПа, по режиму 1,5–8–1,5 ч.

Результаты оценки плотности и прочности образцов, приведенные в табл. 1, показали, что при введении молотого ДГШ в количестве 5 % происходит увеличение плотности силикатного бетона, прочность при сжатии возрастает на 31,5 %. Дальнейшее увеличение количества шлака не повышает плотность и прочность.

Для понимания того, как дисперсность и химико-минералогический состав шлака влияют на интенсификацию процессов гидросиликатного твердения, были проведены исследования силикатного бетона с помощью рентгенофазового анализа. Исходный известково-кварцевый силикатный бетон в качестве основных фаз содержит гидроксид кальция, низкоосновные гидросиликаты кальция ксонотлитового ряда, кварц и некоторое количество кальцита. Рентгенограмма силикатного бетона, содержащего 5 % ДГШ (рис. 1), свидетельствует об образовании новых гидратов с различной степенью кристалличности, химического состава и структурных особенностей.

Таблица 1. Составы известково-песчаной смеси

Состав, №	Содержание компонента, %			Средняя плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$	Прочность при сжатии, МПа
	песок	ИКВ	шлак		
0	80	20	0	1790	16,5
1	75	20	5	1825	21,7
2	70	20	10	1815	20,5

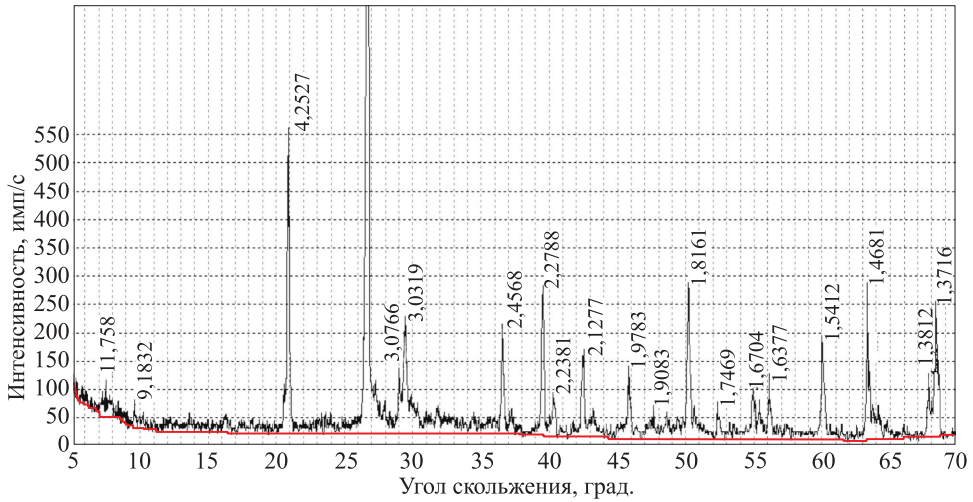


Рис. 1. Рентгенограмма силикатного бетона с ДГШ (межплоскостные расстояния  $d$  приведены в  $10^{-10}$  м)

Одним из структурообразующих образований является сепиолит состава  $Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O$  – продукт гидратационного твердения минералов шлака мелилито-окерманитового ряда, преимущественно окерманита. Щелочная среда и гидротермальные условия активизируют вяжущие свойства другого минерала этого же ряда – геленита, обуславливая формирование новообразований, отнесенных к гидрогранатам  $C_2ASnH_2O$  на основании рентгенограммы ( $d = 2,446; 1,393; 1,259; 1,130$ ). Высокая дисперсность шлаковой составляющей силикатной смеси повышает реакционную способность шлакового стекла и способствует синтезу цеолитоподобных структурных фаз типа ломонтита, относящегося к водным алюмосиликатам кальция, состава  $Ca(Si_4Al_2)O_{12} \cdot 4H_2O$  ( $d = 3,504; 4,151; 3,3599$ ).

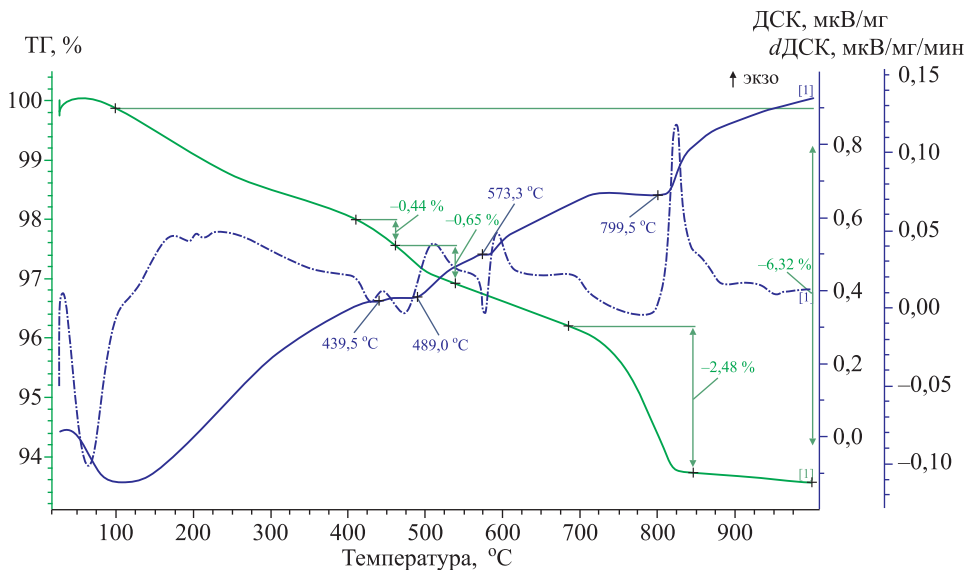


Рис. 2. Термограмма силикатного бетона с добавкой ДГШ  
ТГ – термогравиметрическая кривая, ДСК – дифференциальная сканирующая кривая  
( $1 \text{ мкВ/мг} = 1,602 \cdot 10^{-13} \text{ Дж/мг}$ )

Таблица 2. Влияние добавки ДГШ на пористость силикатного бетона

Состав, №	Пористость		
	общая	межзерновая	гелевая
0	36,5	4,3	32,1
1	22,1	7,6	14,5
2	23,8	10,2	13,6

На термограмме силикатного бетона (рис. 2), изготовленного из силикатной массы с добавкой доменного гранулированного шлака, присутствует ряд дополнительных эндо- и экзотермических эффектов, отмечаются некоторые изменения температурных интервалов процессов, не характерных для известково-кремнеземистых силикатных материалов.

Эндоэффект с температурным максимумом при 115 °С объединяет несколько рядом расположенных мелких эндоэффектов, которые характерны для потери адсорбционной воды, а также дегидратации гидросиликатов. В интервале температур 100–250 °С происходит постепенная десорбция молекул воды, приводящая к потере массы цеолитовыми алюмосиликатами, затем следует высокотемпературная дегидратация (610–630 °С), обусловленная удалением гидроксильных групп из цеолита. Эндоэффекты, связанные с дегидратацией гидрогранатных фаз, отмечаются при 483 °С.

Повышение прочности силикатного бетона вызвано увеличением степени и полноты гидротермальных процессов и реакций, приводящих к образованию новых структурообразующих соединений, и как следствие уплотнению камня, снижению пористости и перераспределению структуры пор от макро- и мезоразмерных к микропорам.

Для подтверждения данных выводов была изучена структура силикатного бетона с применением ртутной порометрии (табл. 2). Установлено, что добавка тонкомолотого ДГШ снижает общую пористость практически

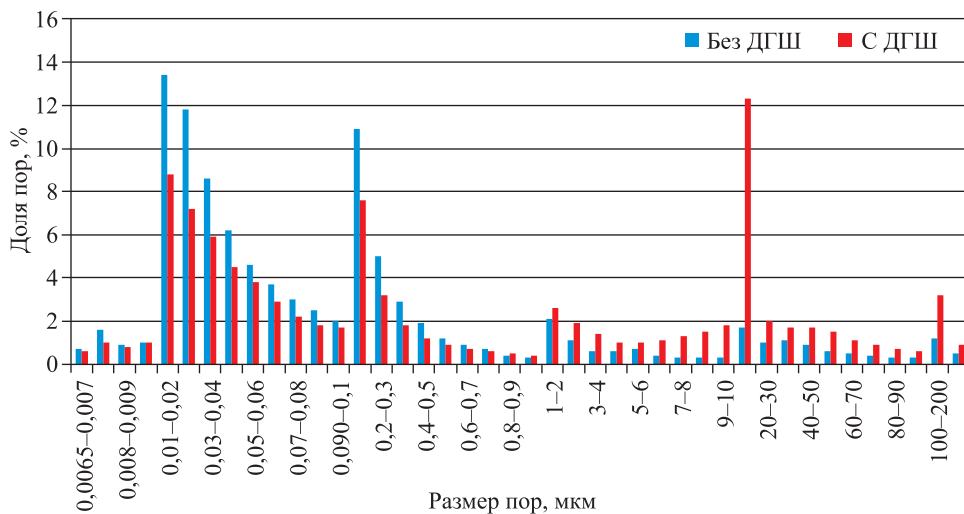


Рис. 3. Распределение пор по размерам в силикатном бетоне

на 40 %. При этом происходит перераспределение пор по размерам, увеличивается процентное содержание крупных пор размером 3,5–150 мкм, значительно снижается количество гелевых пор размером от 0,0065 до 3,5 мкм (рис. 3).

**Выводы.** 1. При добавлении в известково-песчаную смесь доменного гранулированного шлака в количестве 5 % от общей массы компонентов достигается увеличение плотности и прочности при сжатии силикатного бетона плотной структуры автоклавного твердения.

2. Доменный гранулированный шлак в условиях автоклавной обработки способен к гидротермальному твердению с образованием ряда новых гидратов. Это изменяет поровую структуру силикатного бетона и положительно влияет на его свойства.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Шестаков Н.И., Синицын Н.Н., Меньшакова Т.Н. Технология изготовления силикатного кирпича с добавкой шлама кислородно-конверторного производства // Вестн. Воронеж. гос. техн. ун-та. 2010. Т. 6, № 2. С. 77–80.
2. Russ W., Mörtel H., Meyer-Pittroff R., Babeck A. Kieselguhr sludge from the deep bed filtration of beverages as a source for silicon in the production of calcium silicate bricks // Journal European Ceramic Society. 2006. Vol. 26, Iss. 13. P. 2547–2559.
3. Гильмияров Д.И., Михайленко А.А., Овчаренко Г.И. Новая технология переработки кислых золошлаковых отходов ТЭЦ в силикатный кирпич // Вестн. Юж.-Урал. гос. ун-та. Серия: Строительство и архитектура. 2014. Т. 14, № 1. С. 42–45.
4. Шабанов Д.Н., Никитин В.И., Иващенко А.М. Физико-механические свойства силикатного кирпича, получаемого на базе отходов литейного производства // Вестн. Белорус. нац. техн. ун-та. 2006. № 4. С. 12–14.
5. Строчкова В.В., Алфимова Н.И., Черкасов В.С., Шаповалов Н.Н. Прессованные материалы автоклавного твердения с использованием отходов производства керамзита // Строит. материалы. 2012. № 3. С. 14–15.
6. Столбоушкин А.Ю. Получение силикатных материалов с добавкой тонкомолотого мартеновского шлака // Строит. материалы. 2019. № 8. С. 26–33.
7. Володченко А.Н., Лесовик В.С. Силикатные материалы автоклавного твердения на основе алюмосиликатного сырья как фактор оптимизации системы «человек – материал – среда обитания» // Изв. вузов. Строительство. 2014. № 3. С. 27–33.
8. Зимакова Г.А., Солонина В.А., Зелиг М.П., Орлов В.С. Роль алевропелитов в формировании свойств известково-силикатных материалов автоклавного твердения // Строит. материалы. 2018. № 9. С. 4–9.
9. Ling T.-C., Mo K.H., Qu L., Yang J., Guo L. Mechanical strength and durability performance of autoclaved lime-saline soil brick // Construction and Building Materials. 2017. Vol. 14615. P. 403–409.
10. Li J., Li Y., Jiao X., Sun P., Zhang T.C. Electrolytic manganese residue based autoclaved bricks with  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  and thermal-mechanical activated K-feldspar additions // Construction and Building Materials. 2020. Vol. 23010. Article 116848.
11. Хавкин Л.А. Технология силикатного кирпича. М.: Кнорус, 2016. 214 с.
12. Володченко А.Н. Синтез цементирующих соединений в автоклавных материалах с использованием алюмосиликатного сырья // Интеллектуальные строительные композиты для зеленого строительства: Сб. тр. Междунар. науч.-практ. конф., посвящ. 70-летию заслуж. деятеля науки РФ, чл.-кор. РААСН, д-ра техн. наук, проф. Валерия Станиславовича Лесовика. Барнаул, 2016. С. 168–173.

**Панченко Дмитрий Алексеевич**, ст. препод.

Тюменский индустриальный университет

**Панченко Юлия Федоровна**, канд. техн. наук

Тюменский индустриальный университет

**Зимакова Галина Александровна**, канд. техн. наук, доц.

Тюменский индустриальный университет

**Солонина Валентина Анатольевна**, канд. техн. наук, доц.

Тюменский индустриальный университет

Получено после доработки 05.11.2020

**Panchenko Dmitriy Alekseevich**, Senior Lecturer

Tyumen Industrial University, Russia

**Panchenko Yuliya Fyodorovna**, PhD

Tyumen Industrial University, Russia

**Zimakova Galina Aleksandrovna**, PhD, Ass. Professor

Tyumen Industrial University, Russia

**Solonina Valentina Anatolyevna**, PhD, Ass. Professor

Tyumen Industrial University, Russia

## **INFLUENCE OF BLAST FURNACE GRANULATED SLAG ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF DENSE SILICATE CONCRETE**

The possibility of improving the structure and properties of dense silicate concretes of autoclave hardening by introducing granulated slag into the composition of thin-walled blast furnace slag is considered. It is shown that by adding to the lime-sand mixture of blast-furnace granulated slag from Nizhny Tagil Iron and Steel Works in the amount of 5 % of the total mass of the components – an increase in density and compressive strength is achieved. The structure of silicate concrete was investigated using mercury injection. X-ray phase analysis data confirming participation of ground blast-furnace granulated slag in the processes of silicate concrete solidification under the conditions of autoclave processing are given, as evidenced by the presence of calcium hydroaluminosilicates and complex iron and magnesium hydrosilicates in the silicate concrete containing 5 % slag.

**Key words:** silicate concrete, blast-furnace granulated slag, autoclave processing, porosity, durability.

### **REFERENCES**

1. *Shestakov N.I., Sinitsyn N.N., Menshakova T.N.* Tekhnologiya izgotovleniya silikatnogo kirpicha s dobavkoy shlama kislorodno-konvertornogo proizvodstva [Technology of silicate brick production with addition of oxygen-converter slurry]. Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta [Vestnik Voronezh State Technical University]. 2010. Vol. 6. No. 2. Pp. 77–80. (in Russian)
2. *Russ W., Mörtel H., Meyer-Pittroff R., Babeck A.* Kieselguhr sludge from the deep bed filtration of beverages as a source for silicon in the production of calcium silicate bricks. Journal European Ceramic Society. 2006. Vol. 26, Iss. 13. Pp. 2547–2559.
3. *Gilmiyarov D.I., Mikhaylenko A.A., Ovcharenko G.I.* Novaya tekhnologiya pererabotki kislykh zoloshlakovykh otkhodov TETs v silikatnyy kirpich [New technology for processing of the thermal power plants acidic ash and slag wastes into a silicate brick]. Vestnik Yuzhno-Ural'skogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Stroitel'stvo i arkhitektura [Vestnik South Ural State University. Series: Construction and Architecture]. 2014. Vol. 14, No. 1. Pp. 42–45. (in Russian)

4. *Shabanov D.N., Nikitin V.I., Ivashchenko A.M.* Fiziko-mekhanicheskiye svoystva silikatnogo kirpicha, poluchaemogo na baze otkhodov liteynogo proizvodstva [Physical and mechanical properties of the silicate brick worked out on the basis of the foundry wastes]. Vestnik Belorusskogo natsional'nogo tekhnicheskogo universiteta [Vestnik Belorussian National Technical University]. 2006. No. 4. Pp. 12–14. (in Russian)
5. *Strokova V.V., Alfimova N.I., Cherkasov V.S., Shapovalov N.N.* Pressovannyye materialy avtoklavnogo tverdeniya s ispol'zovaniem otkhodov proizvodstva keramzita [Pressed materials of an autoclave solidification with use of a waste of manufacture of ceramzite]. Stroitel'nye materialy [Construction materials]. 2012. No. 3. Pp. 14–15. (in Russian)
6. *Stolboushkin A.Yu.* Polucheniye silikatnykh materialov s dobavkoy tonkomolotogo martenovskogo shlaka [Production of silicate materials with addition of fine-ground open-hearth slag]. Stroitel'nye materialy [Construction materials]. 2019. No. 8. Pp. 26–33. (in Russian)
7. *Volodchenko A.N., Lesovik V.S.* Silikatnyye materialy avtoklavnogo tverdeniya na osnove alyumosilikatnogo syr'ya kak faktor optimizatsii sistemy «chelovek – material – sreda obitaniya» [Silicate materials autoclaved hardening based on aluminosilicate materials based as an optimization factor in the “man – material – habitat” system]. Izvestiya vuzov. Stroitel'stvo [News of Higher Educational Institutions. Construction]. 2014. No. 3. Pp. 27–33. (in Russian)
8. *Zimakova G.A., Solonina V.A., Zelig M.P., Orlov V.S.* Rol' alevropelitov v formirovanii svoystv izvestkovo-silikatnykh materialov avtoklavnogo tverdeniya [The role of aleuropelites in formation of properties of lime-silicate materials of autoclave solidification]. Stroitel'nye materialy [Construction materials]. 2018. No. 9. Pp. 4–9. (in Russian)
9. *Ling T.-C., Mo K.H., Qu L., Yang J., Guo L.* Mechanical strength and durability performance of autoclaved lime-saline soil brick. Construction and Building Materials. 2017. Vol. 14615. Pp. 403–409.
10. *Li J., Li Y., Jiao X., Sun P., Zhang T.C.* Electrolytic manganese residue based autoclaved bricks with  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  and thermal-mechanical activated K-feldspar additions. Construction and Building Materials. 2020. Vol. 23010. Article 116848.
11. *Khavkin L.A.* Tekhnologiya silikatnogo kirpicha [Technology of silicate bricks]. Moscow, 2016. 214 p. (in Russian)
12. *Volodchenko A.N.* Sintez tsementiruyushchikh soedineniy v avtoklavnykh materialakh s ispol'zovaniyem alyumosilikatnogo syr'ya [Synthesis of cementing compounds in autoclave materials using aluminosilicate raw materials]. Intellektual'nyye stroitel'nye kompozity dlya zelenogo stroitel'stva: Sbornik trudov Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii, posvyashchennoy 70-letiyu zaslužennogo deyatelya nauki RF, chlena-korrespondenta RAASN, doktora tekhnicheskikh nauk, professora Valeriya Stanislavovicha Lesovika [Intelligent building composites for green construction: proceedings of the International scientific-practical conference dedicated to the 70th anniversary of the Honored Scientist of Russia, corresponding member of RAACS, Doctor of Technical Sciences, Professor Valeriy Stanislavovich Lesovik]. Barnaul, 2016. Pp. 168–173. (in Russian)