



УДК 691.51/55

Н.Р. Рахимова – кандидат технических наук, доцент**Р.З. Рахимов** – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой строительных материалов
Казанский государственный архитектурно-строительный университет (КазГАСУ)

ПРОЧНОСТЬ КАМНЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ШЛАКОЩЕЛОЧНЫХ ВЯЖУЩИХ С ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИМИ ДОБАВКАМИ

АННОТАЦИЯ

В работе исследовано влияние условий твердения на прочность камня композиционного шлакощелочного вяжущего в зависимости от вида шлака, цеолитсодержащих добавок и затворителей. В работе использованы цеолитсодержащие добавки с низким содержанием порообразующего минерала – клиноптилолита, а в качестве затворителей – водные растворы жидкого стекла, соды и сульфата натрия. Выявлены закономерности изменения прочности и водостойкости камня композиционного шлакощелочного вяжущего от химико-минералогического состава цеолитсодержащих добавок.

N.R. Rakhimova – candidate of technical sciences, associate professor**R.Z. Rakhimov** – doctor of technical sciences, professor, head of Building Materials department**Kazan State University of Architecture and Engineering (KSUA)**

THE STRENGTH OF STONE OF COMPOSITIONAL SLAG-ALKALINE BINDING WITH ZEOLITE CONTAINING ADDITIVES

ABSTRACT

This paper is focused on study of the effect of mechanical properties of artificial stone of compositional slag-alkaline binding depending on the type of blast furnace slag, zeolite-containing additives and alkaline components. The zeolite containing additives with low concentration of rock forming mineral, i.e. clinoptilolit, but as alkaline components the water solutions of liquid glass, soda, sodium sulphate, were used in current research. The regularities of strength and water-resistance changes of artificial stone of compositional slag-alkaline binding depending on chemical and mineralogical composition of additives are revealed.

Производство основного минерального вяжущего современного строительства – портландцемента и его композиционных разновидностей – связано с высоким потреблением природного сырья, высокими энергозатратами и значительными объемами выбросов побочных продуктов в окружающую среду.

В условиях современных повышенных требований ресурсо- и энергосбережения и охраны окружающей среды, как условий обеспечения устойчивого развития земной цивилизации в целом и строительства в частности, особую актуальность приобретают развитие разработок и производства нетрадиционных вяжущих, менее энергоемких и на основе техногенного сырья [1]. Одной из эффективных разновидностей таких вяжущих являются шлакощелочные вяжущие (ШЩВ) [2, 3]. С учетом мировых тенденций увеличения разработок и производства композиционных вяжущих развитие исследований, разработок и производства ШЩВ является актуальным в направлении разработок и создания производств композиционных шлакощелочных вяжущих (КШЩВ) с различными добавками природного и техногенного происхождения [4]. В Казанском ГАСУ в течение последнего десятилетия

ведутся систематические исследования в части разработок КШЩВ, растворов и бетонов на их основе [5-8], в результате которых разработан комплекс КШЩВ с различными минеральными добавками, часть из которых защищена патентами на изобретения РФ (№№ 2271343, 2273610, 2287498, 2289551, 2296724).

В настоящей статье приведены результаты исследований влияния условий твердения на свойства КШЩВ с цеолитсодержащими добавками. Известными исследованиями было установлено [9], что введение цеолитсодержащих добавок с содержанием клиноптилолита не менее 40% в ШЩВ повышает их прочность, трещиностойкость, стабильность свойств и снижает высолообразование. При проведении исследований использованы кислый и нейтральный доменные шлаки Магнитогорского (ММК) (Мо=0,9) и Орско-Халиловского (ОХМК) (Мо=1,0) металлургических комбинатов.

В качестве цеолитсодержащих добавок (ЦД) в ШЩВ в настоящей работе впервые использовались:

– цеолитсодержащая кремнистая порода (ЦСП) Татарско-Шатранского месторождения состава: цеолит (клиноптилолит) – 16 ± 3 , кальцит – 22 ± 4 , опал-



кристобалит-тридимитовая (ОКТ) фаза – 44 ± 6 , глинистые минералы – 12 ± 2 , кварц – 6 ± 1 ;

– отход варки жидкого стекла (ОВС), получаемого безавтоклавным методом обработки ЦСП раствором гидроксида натрия и отличающегося по составу от ЦСП отсутствием ОКТ-фазы и пониженным содержанием (до 10-15%) клиноптилолита;

– крошка синтетического цеолита (СЦ) NaX состава $\text{Na}_2\text{O}_x \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x \cdot 2,5 \text{SiO}_2$ – отход Стерлитамакского АО «Каустик».

В качестве щелочных компонентов использованы водные растворы каустической и кальцинированной соды плотностью $1,15 \text{ г/см}^3$; натриевого жидкого стекла плотностью $1,3 \text{ г/см}^3$ с силикатными модулями $M=1,5$ и $2,8$. Шлак подвергался помолу совместно с оптимальной в количестве 10% по массе цеолитсодержащей добавкой в лабораторной планетарной мельнице МПЛ-1 в течение времени, необходимого для помола шлака без добавок до удельной поверхности $300\text{--}350 \text{ м}^2/\text{кг}$.

Образцы камня вяжущих размерами $2 \times 2 \times 2 \text{ см}$ готовились из теста нормальной густоты и подвергались твердению в условиях: воздушно-сухих, нормально-влажностных, в воде при температуре $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, термовлажностной обработки (ТВО) по режиму $4+3+6+3$ часов при температуре изотермического прогрева $95 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ в соответствии с рекомендациями НИИЖБ [10]. Образцы, твердевшие на воздухе, в воде и нормально-влажностных условиях, подвергались испытаниям на прочность после 28 суток твердения.

Ниже последовательно приведены результаты исследований влияния условий твердения на прочность бездобавочного и с ЦСД шлаков с различными щелочными затворителями.

А) Влияние условий твердения на прочность камня ШЩВ без добавок и с ЦСД с затворителем водным раствором каустической соды.

Образцы на бездобавочном шлаке ОХМК с сульфатнатриевым затворителем после 28 суток твердения в нормально-влажностных условиях (НВУ) имеют прочность при сжатии $32 \pm 4 \text{ МПа}$. Образцы на основе шлаков со всеми 3-мя использованными видами ЦСД, твердевшие в этих же условиях, имели практически такую же прочность, что и на основе бездобавочного шлака. Термообработка образцов на бездобавочных шлаках не дала положительных результатов: прочность образцов на шлаке ОХМК составила 10 МПа ; на шлаке ММК – $4,2 \text{ МПа}$, а с добавкой 10% портландцементного клинкера (ПЦК) 20 МПа . Введение 10% ЦСП позволило увеличить прочность термообработанных образцов на основе обоих видов шлаков в 4 с лишним раза, а введение дополнительно 10% ПЦК обеспечило увеличение прочности термообработанных образцов на шлаке ММК по сравнению с прочностью образцов на бездобавочном шлаке.

Введение добавок ОВС и СЦ не столь существенно,

по сравнению с добавками ЦСП, повлияло на прочность термообработанных образцов с затворителем раствором каустической соды.

Б) Влияние условий твердения на прочность камня ШЩВ без добавок и с ЦСД с затворителем водным раствором кальцинированной соды.

Исследования влияния различных условий твердения на прочность камня ШЩВ показали, что составы на шлаке ОХМК твердеют и набирают прочность во всех условиях: воздушно-сухих, нормально-влажностных, в воде и при ТВО. Введение 10% добавок ЦСП, ОВС и СЦ повышает прочность ШЩВ по сравнению с прочностью бездобавочных, соответственно: у термообработанных с 60 МПа до $109, 93$ и 80 МПа ; у твердевших в нормально-влажностных условиях с 52 МПа до $82,76 \text{ МПа}$. Образцы без добавок и с ЦСД набрали прочность в воздушно-сухих условиях и в воде ниже, соответственно, до 18 и 12-ти процентов, чем образцы, твердевшие в нормально-влажностных условиях.

В таблице 1 приведены результаты исследований влияния условий твердения на прочность камня бездобавочного ШЩВ и с ЦСД на основе шлака ММК.

Приведенные в таблице 1 результаты исследований показывают, что бездобавочный ШЩВ на основе шлака ММК не является водостойким. Все принятые при исследованиях ЦСД обеспечивают разное по уровню повышение прочности камня ШЩВ при всех условиях твердения, в том числе и в воде.

В) Влияние условий твердения на прочность камня ШЩВ без добавок и с ЦСД с силикатным затворителем.

Прочность камня ШЩВ с силикатным затворителем $M_c=1,5$ без добавок после ТВО и после 28-суточного твердения в нормально-влажностных условиях составила соответственно на основе шлаков ОХМК и ММК – 110 и $103,5 \text{ МПа}$ и $102,9$ и $96,7 \text{ МПа}$. Прочность образцов на основе шлака ОХМК с 10% ЦСП как после ТВО, так и после твердения в нормально-влажностных условиях – на уровне прочности камня бездобавочного ШЩВ, а прочность образцов на основе шлака ММК с 10% добавки ЦСП снизилась в обоих упомянутых условиях твердения до 10% по сравнению с прочностью камня бездобавочных составов.

С увеличением силикатного модуля с $1,5$ до $2,8$ установлены особенности влияния условий твердения на прочность камня ШЩВ бездобавочного и с ЦСД на жидком стекле с $M_c=1,5$ сохраняются, однако прочность камня вяжущих на жидком стекле с $M_c=2,8$ снижается на $24\text{--}26,7\%$ (табл. 2).

Камни бездобавочных вяжущих на основе кислого шлака с силикатным затворителем с $M_c=2,8$ разрушились при хранении в воде. Введение в состав ШЩВ всех принятых при исследованиях разновидностей ЦСД обеспечивает твердение и повышение прочности при хранении в воде. Прочность камня ШЩВ бездобавочных и с ЦСД на основе обоих



Таблица 1

Результаты исследований влияния условий твердения на прочность камня бездобавочного ШЩВ и с ЦСД на основе шлака ММК

Состав ШЩВ, %		Рсж, МПа	Условия твердения
Шлак ММК	Добавка		
100	-	48,1	Воздушно-сухие (28 сут.)
100	-	51,1	Нормально-влажностные (28 сут.)
100	-	разрушились	В воде (28 сут.)
100	-	57,7	ТВО
90	ЦСП-10	59,6-76,1	Воздушно-сухие (28 сут.)
90	ЦСП-10	68,2-81,0	Нормально-влажностные (28 сут.)
90	ЦСП-10	61,3-74,1	В воде (28 сут.)
90	ЦСП-10	86,7-96,3	ТВО
90	ОВС-10	56,2-64,9	Воздушно-сухие (28 сут.)
90	ОВС-10	71,3-72,0	Нормально-влажностные (28 сут.)
90	ОВС-10	65,1-67,8	В воде (28 сут.)
90	ОВС-10	72,2-80,0	ТВО
90	СЦ-10	52,0-58,4	Воздушно-сухие (28 сут.)
90	СЦ-10	64,0-65,2	Нормально-влажностные (28 сут.)
90	СЦ-10	63,1-64,2	В воде (28 сут.)
90	СЦ-10	66,4-71,5	ТВО

Таблица 2

Прочность камня бездобавочного и в зависимости от условий твердения, вида ЦСД и силикатного модуля жидкого стекла

Состав ШЩВ, %		Рсж (ТВО), МПа		Рсж (28 сут.), МПа	
Шлак	Добавка	Мс=1,5	Мс=2,8	Мс=1,5	Мс=2,8
ОХМК-100	-	110,0	81,1	103,5	78
ОХМК-90	ЦСП-10	108,0-112,3	81,3-84,2	93,6-97,4	64,3-69,6
ОХМК-90	ОВС-10	136,7-140,1	103,8-105,4	124,2-125,2	95,1-98,3
ОХМК-90	СЦ-10	129,9-133,5	98,9-99,7	119,0-122,0	92,0-92,8
ММК-100	-	88	67	82,7	59,8
ММК-90	ЦСП-10	75,4-81,3	56,3-59,8	71,4-74,2	51,9-54,3
ММК-90	ОВС-10	105,3-107,7	81,1-83,1	98,4-100,0	72,9-74,7
ММК-90	СЦ-10	101,6-102,9	77,7-79,1	95,9-96,7	69,9-70,6

видов шлаков и силикатных затворителей, твердевших в воздушно-сухих условиях, оказалась ниже прочности образцов нормально-влажностного твердения до 14,6%.

Приведенные выше результаты исследований позволяют сделать следующие выводы.

Тепловлажностная обработка шлакощелочных материалов на основе бездобавочных нейтральных и кислых шлаков с сульфатнатриевым затворителем не целесообразна. Прочность камня бездобавочных ШЩВ,

твердевших в нормально-влажностных условиях, в 3 и более раз выше, чем подвергнутых тепловлажностной обработке. Добавки 10% ЦСП к ШЩВ на основе нейтрального шлака, а 10% ЦСП с 10-ю процентами ПЦК к ШЩВ на основе кислого шлака позволяют от 4-х до 10 раз повысить прочность камня вяжущих, подвергнутых тепловлажностной обработке. Камни ШЩВ на основе бездобавочного кислого шлака с затворителями раствором кальцинированной соды и



жидким стеклом с $M_c=2,8$ разрушаются при твердении в воде. Введение в состав ШЩВ цеолитсодержащих добавок обеспечивает твердение и набор прочности камня вяжущих в воде.

Прочность камня бездобавочных и с ЦСД ШЩВ, твердевших в воздушно-сухих условиях, а с добавками ЦСД ШЩВ на основе обоих видов шлаков в воде ниже прочности камня вяжущих нормально-влажностного твердения, соответственно, до 18 и 12 процентов.

Литература

1. Rakhimov R., Rakhimova N. The influence of the type and content zeolite containing addings on the properties and composition slag-alkaline bindings with liquid glass solution. // Non-traditional cement&concrete – III. Proceedings of the International Symposium. Brno Iniversity of technology&ZPSV. – 2008. – p.640-646.
2. Глуховский В.Д., Пашков В.А. Шлакощелочные цементы и бетоны. – Киев.: Будівельник, 1978. – 280 с.
3. Дворкин Л.И., Пашков И.А. Строительные материалы из отходов промышленности. – Киев.: Вища школа, 1989. – 208 с.
4. Рахимова Н.Р. Состояние и перспективные направления развития исследований и производства композиционных шлакощелочных вяжущих, растворов и бетонов. // Строительные материалы, 2008, №9. – С. 2-5.
5. Рахимов М.М., Хабибуллина Н.Р., Рахимов Р.З. Изделия из шлакощелочного бетона для сооружений метрополитенов. // Метроинвест, 2003, №3. – С. 34-35.
6. Рахимов Р.З., Хабибуллина Н.Р., Рахимов М.М., Соколов А.А., Гатауллин Р.Ф. Бетоны на основе композиционных шлакощелочных вяжущих. // II-я Всероссийская (Международ.) конф. «Бетон и железобетон. Пути развития». Научные труды. Т. 3. – М.: НИИЖБ, 2005. – С. 380-384.
7. Khabibullina N., Rakhimov R. Compositional slag-alkaline bindings. Ibausil. 16. Internationale Baustofftagung, Tagungsbericht. T.A.Figner. Institut für Baustoffkunde. Bauhaus-Universitdt. Weimar. – Band 1. – 2006. - p.1-0917 – 1-0922.
8. Хабибуллина Н.Р., Рахимов Р.З. Повышение эффективности шлакощелочных вяжущих и бетонов. // Бетон и железобетон, 2006, №5. – С. 15-17.
9. Сидоренко Ю.А. Повышение стойкости шлакощелочных вяжущих и бетонов против высолообразования. Автореф. дисс. к.т.н. – Киев, 1991. – 23 с.
10. Рекомендации по изготовлению шлакощелочных бетонов и изделий на их основе. – М.: НИИЖБ Госстроя, 1986. – 55 с.