

УДК 691.327:666.97

Хаматова А.Р. – студент

E-mail: alsukhamatova@yandex.ru

Хохряков О.В. – кандидат технических наук, доцент

E-mail: olvik@list.ru

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

Адрес организации: 420043, Россия, г. Казань, ул. Зеленая, д. 1

Электросталеплавильный шлак ОАО «Ижсталь» для цементов низкой водопотребности и бетонов на их основе

Аннотация

В статье приводятся результаты влияния электросталеплавильного шлака ОАО «Ижсталь» на свойства цементов низкой водопотребности (ЦНВ) и бетонов на их основе. Показано, что, несмотря на существенное ускорение сроков схватывания и потерю ранней прочности, ЦНВ, содержащий шлак в количестве 50 %, достигает активности по прочности 57,4 МПа (марка 600). Изучение образцов ЦНВ-камня на электронном микроскопе показало, что их структура отличается повышенной плотностью, однородностью и монолитностью.

Ключевые слова: цементы низкой водопотребности, электросталеплавильный шлак, наполнитель, структура цементного камня, бетонная смесь, тяжелый бетон.

Разработанная в 80-х гг. прошлого века технология цементов низкой водопотребности открывает перспективы радикального энергосбережения в области цементных вяжущих и возможности направленного регулирования их свойств [1, 2]. Это становится возможным благодаря широкому использованию в составе ЦНВ различных по природе и происхождению наполнителей, а также наиболее полной реализацией потенциала портландцементного клинкера. Способность ЦНВ к многовариантности составов позволяет решать конкретные задачи, предъявляемые технологией производства бетонных и железобетонных конструкций и условиями их эксплуатации [3].

Одним из наиболее перспективных направлений технологии производства и применения ЦНВ является использование в качестве наполнителей металлургических шлаков, которые по химико-минералогическому составу близки к портландцементу. Известно, что состав шлаков в зависимости от пустой породы руды, топлива, вида выплавляемого металла и особенностей металлургического процесса, условий сжигания топлива и, наконец, условий охлаждения колеблется в широких пределах [4, 5]. Тем не менее, они привлекают внимание исследователей и практиков, поскольку являются доступными крупнотоннажными отходами, которые в огромном количестве хранятся в отвалах и загрязняют окружающую среду.

Одним из таковых является электросталеплавильный шлак (ЭСШ) Ижевского металлургического завода ОАО «Ижсталь», который ежемесячно отправляется в отвал около 2 тыс. т. В настоящее время он подвергается грубому дроблению с целью извлечения крупного скрапа. Металл, выделенный из скрапа посредством магнитной сепарации, возвращается в основной цикл производства, а из оставшихся отходов после дробления получают фракционированный щебень, который используется в дорожном строительстве при отсыпке дорог.

Нами предлагается альтернативный путь переработки данного отхода, а именно использование его в качестве наполнителя для ЦНВ [6-8]. Для этого были изготовлены различные ЦНВ путем совместного помола в вибрационно-шаровой мельнице СВМ-3 портландцемента ЦЕМ I 42,5 Б производства ЗАО «Ульяновскцемент», шлака (от 30 до 50 %) и суперпластификатора СП-1 производства ООО «Полипласт». Перед помолом и получением ЦНВ заводской шлак, имеющий максимальную

крупность зерен до 50 мм, подвергали дроблению в щековой дробилке с последующим выделением фракции не крупнее 0,315 мм. На основе ЦНВ были приготовлены тяжелые бетоны с мелким заполнителем из кварцевого песка с $M_k = 2,35$ и крупным заполнителем – гранитным щебнем фракции 5-20 мм.

Предварительно определена гидравлическая активность самого ЭСШ и было установлено, что в 28-суточном возрасте его прочность составляет не более 3 МПа. Выполнена оценка минералогического состава ЭСШ с помощью рентгенофазового анализа (рис. 1). Полученные данные свидетельствуют о преобладании в структуре затвердевшего шлака кристаллических фаз при минимальном содержании стекловидных образований. Преобладающими минералами являются майенит, периклаз, белит, портландит. Часть минералов способна реагировать с водой с образованием гидратных соединений, таких, как CSH , $Ca(OH)_2$ и др., что, вероятно, положительно отразилось на гидравлической активности ЭСШ.

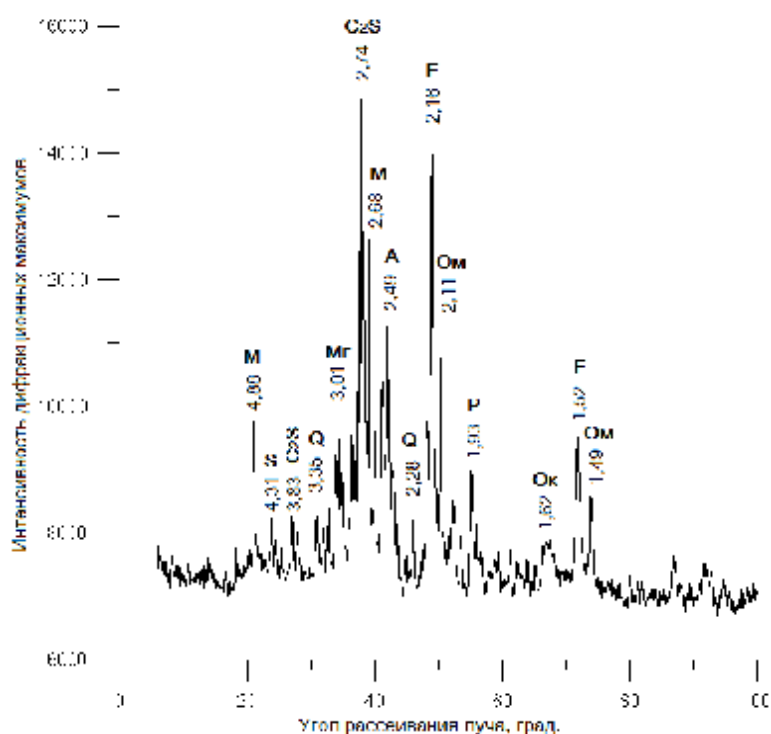


Рис. 1. Рентгенограмма ЭСШ:

- M – майенит ($12CaO \cdot 7Al_2O_3$); S – метасиликат кальция – волластонит ($CaO \cdot SiO_2$);
 C_2S – белит ($2CaO \cdot SiO_2$); Q – кремнезем (SiO_2); Mg – магнетит (Fe_3O_4);
 A – однокальциевый алюминат ($CaO \cdot Al_2O_3$); F – вюстит (FeO); Om – периклаз (MgO);
 P – портландит ($Ca(OH)_2$); Ok – негашеная известь (CaO)

Размолотоспособность и свойства ЦНВ с различным содержанием шлака (30, 40 и 50 %) представлены в табл. 1. Физико-механические характеристики цементного камня были определены на образцах-кубиках с размером ребра 2 см. Активность ЦНВ в различные сроки твердения (1, 7 и 28 сутки) при нормальном хранении, а также после пропаривания (режим выдержки $4+(3+6+3)=16$ ч) определяли согласно ГОСТ 310.4 на цементно-песчаных образцах-балочках размерами $4 \times 4 \times 16$ см.

Из табл. 1 видно, что особенностью ЭСШ в составе ЦНВ является существенное ускорение схватывания цементного теста. Так, увеличение доли ЭСШ в ЦНВ до 50 % приводит к сокращению времени начала схватывания до 15 мин. При этом происходит резкое замедление роста прочности при изгибе/сжатии в первые сутки

(0,7/2,8 МПа). Несмотря на это, в дальнейшем твердение ЦНВ активизируется, что видно из высокой активности по прочности при изгибе/сжатии на 28 суток (7,1/57,4 МПа).

Таблица 1

Сравнительные свойства ЦНВ, полученных с использованием ЭСШ

№ п/п	Наименование показателей	Вид вяжущего				
		ЦНВ-100	ЦНВ-70	ЦНВ-60	ЦНВ-50	ЦЕМ I 42,5 Б
1	Вид мелющего оборудования	вибрационно-шаровая мельница СВМ-3				
2	Содержание суперпластификатора С-3 (от массы вяжущего), %	1,5				-
3	Общее время измельчения, мин	5	10	10	10	-
4	Удельная поверхность, см ² /г	6900	6400	5900	5700	3700
5	Коэффициент размолоспособности, м ² /с	2,90	1,92	1,83	1,76	-
<i>Свойства цементного теста и камня (ГОСТ 310.3)</i>						
6	Нормальная плотность, %	19,8	19,5	19,3	19,0	28,8
7	Сроки схватывания, ч-мин: - начало; - конец	3-09	0-31	0-26	0-15	3-26
		4-25	3-00	2-05	0-53	4-55
8	Плотность цементного камня, кг/м ³	2224	2287	2330	2356	2085
9	Прочность цементного камня нормального твердения, МПа: - в возрасте 1 суток; - в возрасте 7 суток; - в возрасте 28 суток	100	69	32	9	36
		108	95	90	84	73
		115	117	115	102	89
<i>Свойства мелкозернистого бетона (ГОСТ 310.4)</i>						
10	Водоцементное отношение	0,30	0,30	0,31	0,31	0,44
11	Расплыв конуса, мм	117	117	116	114	118
12	Снижение водопотребности, %	32,0	32,0	29,5	29,5	-
13	Водопоглощение по массе, W _M , %	-	4,7	5,2	5,6	6,7
14	Средняя активность в возрасте 1 суток нормального твердения, МПа: - при изгибе; - при сжатии	6,4	4,5	3,4	0,7	3,3
		33,0	19,8	15,0	2,8	12,6
15	Средняя активность в возрасте 7 суток нормального твердения, МПа: - при изгибе; - при сжатии	6,8	6,6	5,9	5,5	6,5
		72,8	49,4	49,0	25,2	37,8
16	Средняя активность в возрасте 28 суток нормального твердения, МПа: - при изгибе; - при сжатии	8,2	7,6	7,2	7,1	6,2
		81,0	66,0	65,0	57,4	48,6
17	Средняя активность после пропаривания, МПа: - при изгибе; - при сжатии	8,1	6,9	5,2	4,8	6,2
		72,3	48,1	32,9	30,1	35,3

Исходя из полученных результатов (табл. 1), можно заключить, что содержание ЭСШ в составе ЦНВ не должно превышать 40 %, иначе из-за коротких сроков схватывания возникает опасность потери сохраняемости подвижности бетонных смесей, приготовленных на ЦНВ. Также ограничивается применения ЦНВ-бетонов в тех случаях, где предъявляются повышенные требования к прочности на ранней стадии твердения.

Для понимания процессов, протекающих в структуре цементного камня, нами были выполнены микроскопические исследования проб, отобранных после испытания образцов контрольного ЦЕМ I, ЦНВ-70 и ЦНВ-50. Результаты

представлены в виде микрофотографий поверхностей свежих сколов проб образцов.

На рис. 2, 3 показаны микроструктуры цементного камня образцов ЦЕМ I и ЦНВ-70 при 2000-кратном увеличении. Видно, что для ЦНВ-70 характерна более однородная и монолитная структура цементного камня, в то время как для образца контрольного состава характерна дискретная рыхлая структура, состоящая преимущественно из пластинчатых (чешуйчатых) новообразований, что характерно для такого минерала, как портландит ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), а также для силикатных образований. На микрофотографиях просматриваются зерна округлой формы, что характерно для продуктов гидратации минералов клинкера.

На рис. 4 представлена микрофотография структуры цементного камня на основе ЦНВ-50 при 1050-кратном увеличении. Здесь особый интерес представляет снимок поры, расположенной в структуре цементного камня. На поверхности поры просматриваются образования игольчатой формы белого цвета, что, вероятно, относится к минералам CSH-геля – продукта гидратации портландцемента в нормальных условиях.

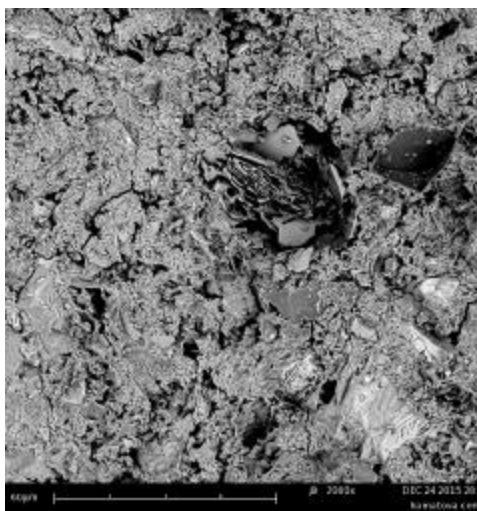


Рис. 2. Микроструктура образца контрольного состава в 2000-кратном увеличении

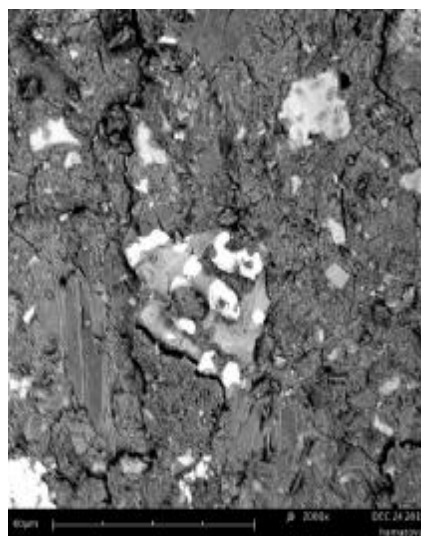


Рис. 3. Микроструктура образца на основе ЦНВ-70 в 2000-кратном увеличении



Рис. 4. Микроструктура образца на основе ЦНВ-50 в 1050-кратном увеличении

Подбор составов тяжелых бетонов на основе ЦНВ может осуществляться с использованием тех же методов, что и подбор составов портландцементных бетонов с учетом повышенной активности и низкой водопотребности вяжущих. Подбор выполняли согласно ГОСТ 27006 для бетонных смесей с подвижностью 13-15 см (марка П3). Воздухосодержание (ВС) определяли согласно ГОСТ 10181. Прочность оценивали путем испытания образцов тяжелого бетона размером 10x10x10 см в возрасте 1, 7 и 28 суток при их твердении в нормальных условиях. Дополнительно определяли прочность бетона после пропаривания по режиму 4+(3+6+3)=16 часов. Результаты приведены в табл. 2-3.

Таблица 2

Составы и свойства бетонных смесей на основе ЦЕМ I и ЦНВ

№ п/п	Вид цемента	Расход материалов, кг/м ³					ОК, см	В/Ц	ВС, %	Плотность, кг/м ³
		Вяжущее	Заполнители		СП-1 (0,5 %)	Вода				
			Мелкий	Крупный						
1	ЦЕМ I 42,5 Б	350	820	1060	1,75	179	13,8	0,51	3,4	2392
2	ЦНВ-70	350	850	1100	-	125	15,0	0,36	4,0	2434
3	ЦНВ-60	350	850	1100	-	125	14,0	0,36	4,7	2454
4	ЦНВ-50	350	850	1100	-	125	13,6	0,36	4,9	2462

Таблица 3

Свойства тяжелых бетонов на основе ЦНВ

№ п/п	Вяжущее	F	Прочность на сжатие, МПа, бетона в возрасте			
			1 сут	7 сут	28 сут	ТВО
1	ЦЕМ I 42,5 Б	200	13,9	39,4	46,8	29,4
2	ЦНВ-70	200	16,0	53,2	63,7	36,4
3	ЦНВ-60	200	4,8	44,7	56,1	30,9
4	ЦНВ-50	200	1,1	28,0	43,6	21,0

Из результатов таблиц 2 и 3 следует, что бетонные смеси на основе ЦНВ обладают существенно меньшей водопотребностью в сравнении с контрольным составом на основе ЦЕМ I 42,5 Б. Несмотря на незначительное повышение воздухововлечения (на 0,6...1,5 %), плотность бетонной смеси при увеличении доли ЭСШ в составе ЦНВ возрастает. Очевидно, что это связано с высокой плотностью самого шлака (3500 кг/м³), содержащего остаточные металлические включения.

Максимальной прочности достигают образцы на основе ЦНВ-70: прочность в возрасте 28 сут – 63,7 МПа (Д = +36 %); после ТВО – 36,4 МПа (Д = +24 %). Образцы на основе ЦНВ-60 отличаются низкой ранней прочностью. Прочность в возрасте 1 сут составляет 4,8 МПа (Д = -65,5 %), однако к 7 суткам нормального твердения наблюдается превышение прочности контрольного образца на 13,5 %, а к 28 суткам – на 20 %. Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что при применении в качестве вяжущего для тяжелых бетонов ЦНВ допускается введение до 40 % ЭСШ, что приводит к уменьшению расхода цемента.

По результатам исследований были сформулированы следующие выводы:

1. Показано, что водопотребность ЦНВ на основе ЭСШ снижается в среднем на 30 %. ЭСШ обладает гидравлической активностью. Эти факторы позволяют получать ЦНВ, содержащий 50 % шлака, с активностью 57,4 МПа в 28-суточном возрасте;

2. Увеличение содержания ЭСШ в ЦНВ неизбежно ведет к резкому сокращению сроков схватывания цементного теста и падению ранней прочности;

3. Микроструктура ЦНВ-камня со шлаком более однородная и плотная в сравнении с портландцементным камнем;

4. При сопоставимом расходе ЦНВ-50 и ЦЕМ I получены равнопрочные тяжелые бетоны марки 400.

Список библиографических ссылок

1. Фаликман В.Р. Новые эффективные высокофункциональные бетоны // Бетон и железобетон, 2011, № 1. – С. 78-84.
2. Юдович Б.Э., Зубехин С.А., Фаликман В.Р., Башлыков Н.Ф. Цемент низкой водопотребности: новые результаты и перспективы // Цемент и его применение, 2006, № 4. – С. 80-84.
3. Фахратов М.А., Сохряков В.И., Морозова Я.И., Гончарова М.А. Применение вяжущего низков водопотребности в производстве бетона и сборного железобетона // СтройПРОФиль, 2010, № 8 (86). – С. 11-13.
4. Дворкин Л.И., Дворкин О.Л. Строительные материалы из отходов промышленности. – Ростов-на-Дону: Феникс, 2007. – 368 с.
5. Юдина Л.В., Юдин А. В. Металлургические и топливные шлаки в строительстве. – Ижевск: Удмуртия, 1995. – 160 с.
6. Хозин В.Г., Сибгатуллин И.Р., Хохряков О.В., Красинникова Н.М. Производство ЦНВ из техногенных отходов – эффективный путь решения экологических и сырьевых проблем. – Улан-Удэ: ВСГУТУ, 2012. – С. 190-193.
7. Красинникова Н.М., Хохряков О.В., Хозин В.Г. Влияние цементов низкой водопотребности на степень пучинистости пылеватых грунтов // Известия КГАСУ, 2012, № 3 (21). – С. 139-143.
8. Хаматова А.Р., Хохряков О.В. Оценка эффективности применения электросталеплавильного металлургического шлака ОАО «Ижсталь» (г. Ижевск) в качестве наполнителя для цементов низкой водопотребности // Теория и практика повышения эффективности строительных материалов: Материалы X Международной конференции молодых учёных. – Пенза, 2015. – С. 130-133.

Khamatova A.R. – student

E-mail: alsukhamatova@yandex.ru

Khohryakov O.V. – candidate of technical sciences, associate professor

E-mail: olvik@list.ru

Kazan State University of Architecture and Engineering

The organization address: 420043, Russia, Kazan, Zelyonaya st., 1

The electro-steel-smelting slag JSC «Izhstal» for cements of low water demand and concrete on their basis

Resume

The most important direction of development of the construction industry is the production of materials and products based on local raw materials, including the use of large-tonnage industrial waste. Therefore, ferrous metallurgy is a potential source of raw materials for production of construction materials. Introduction of electro-steel-smelting slag in cement production became possible thanks to the Russian scientists, who developed the technology of cements of low water demand.

The investigated cements of low water demand were made by joint milling of binder, electro-steel-smelting slag OJSC «Izhstal» and plasticizers. We have considered the influence of electro-steel-smelting slag on the formation of structure and properties of cement, fine-grained and heavy concrete. We achieved to reduce the water demand of concrete on the basis of cements of low water demand and a significant increase of the grade strength of the concrete.

Thus, we have proved the effectiveness of the use of electro-steel-smelting slag as aggregate for cements of low water demand.

Keywords: cement of low water requirement, electro-steel-smelting slag, aggregate, structure of cement stone, concrete mix, heavy concrete.

Reference list

1. Falikman V.R. New efficient high performance concrete // Concrete and reinforced concrete, 2011, № 1. – P. 78-84.
2. Yudovich B.E., Zubehin S.A., Falikman V.R., Bashlykov N.F. The cement of low water: new results and prospects // Cement and its application, 2006, № 4. – P. 80-84.
3. Fortov M.A., Sokratov V.I., Morozova I.I., Goncharov M.A. The Use of binder-quality water demand in concrete production and precast concrete // StroyPROFIL, 2010, № 8 (86). – P. 11-13.
4. Dvorkin L.I., Dvorkin O.L. Building materials from waste of industry. – Rostov-na-Donu: Feniks, 2007. – 368 p.
5. Yudina L.V., Yudina A.V. Metallurgical and fuel slags in construction. – Izhevsk: Udmurtia, 1995. – 160 p.
6. Khozin V.G., Sibgatullin I.R., Khohryakov O.V., Krasilnikova N.M. The CLW production from industrial wastes is an effective way of solving environmental and resource problems. – Ulan-Ude: VSGUTU, 2012. – P. 190-193.
7. Krasnikova N.M., Khohryakov O.V., Khozin V.G. Influence of cements of low water demand to the degree of heaving of silty soils // Izvestiya KGASU, 2012, № 3 (21). – P. 139-143.
8. Khamatova A.R., Khohryakov O.V. Evaluation of the effectiveness of electro-steel-smelting slag OJSC «Izhstal» (Izhevsk) as a filler for cements of low water demand // Theory and practice of increase of efficiency of construction materials: materials of the X International conference of young scientists. – Penza, 2015. – P. 130-133.