

0-775870

На правах рукописи



Рахимов Марат Мулахмедович

**КОМПОЗИЦИОННЫЕ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИЕ
ШЛАКОЩЕЛОЧНЫЕ ВЯЖУЩИЕ И БЕТОНЫ**

Специальность 05.23.05 – Строительные материалы и изделия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань – 2009

Работа выполнена в ФГОУ ВПО «Казанский государственный архитектурно-строительный университет»

Научный руководитель – кандидат технических наук, доцент
Рахимова Наиля Равилевна

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Кондращенко Валерий Иванович

доктор технических наук, профессор
Недосеко Игорь Вадимович

Ведущая организация: Государственное унитарное предприятие
«Татинвестгражданпроект», г. Казань

Защита состоится « 28 » апреля 2009 года в 13.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.077.01 при Казанском государственном архитектурно-строительном университете по адресу: 420043, г. Казань, ул. Зеленая, д.1, ауд. 3-203.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Казанского государственного архитектурно-строительного университета.

Автореферат размещен на официальном сайте КазГАСУ
(<http://www.ksaba.ru>).

Автореферат разослан 27 03 2009 г.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000508048

Ученый секретарь
диссертационного совета, д.т.н.

Л.А.Абдрахманова

Актуальность. Современное развитие технологии бетона и железобетона неразрывно связано с необходимостью расширения номенклатуры применяемых цементов за счет разработки и внедрения эффективных в современных условиях разновидностей вяжущих, обеспечивающих получение высококачественных изделий. Все большее внимание в России и за рубежом уделяется развитию разработок и производства бесклнкерных и малоклнкерных вяжущих веществ, в значительной мере позволяющих одновременно решать задачи снижения цементоемкости строительства, ресурсо- и энергосбережения, охраны окружающей среды. К таким вяжущим, в полной мере способным конкурировать с портландцементом, относятся шлакощелочные вяжущие (ШЩВ). Высокие эксплуатационные характеристики бетонов (прочность, морозостойкость, водонепроницаемость и т.д.) на их основе (ШЩБ) позволяют использовать их для возведения ответственных конструкций, в том числе и в подземном строительстве.

ШЩВ и ШЩБ известны с 60-х гг. прошлого столетия благодаря работам В.Д.Глуховского и его школы, НИИЖБ и др. В настоящее время ШЩБ не находят масштабного применения в строительстве по ряду причин, среди которых и дороговизна наиболее эффективного затворителя ШЩВ – жидкого стекла. Поэтому одно из направлений дальнейшего развития ШЩВ и ШЩБ – поиск и использование более доступных и экономически целесообразных «заменителей» силикатных затворителей.

Вместе с тем, общая направленность последних десятилетий исследований вяжущих – разработка композиционных цементных, известковых, гипсовых и других разновидностей минеральных вяжущих. В последнее десятилетие в Пензенском ГУАС под руководством В.И.Калашникова, в Казанском ГАСУ под руководством Рахимова Р.З., Рахимовой Н.Р. ведутся работы по получению и изучению композиционных шлакощелочных вяжущих (КШЩВ).

Для получения композиционных шлакощелочных вяжущих (КШЩВ) с улучшенными свойствами, составом и структурой пригоден весьма широкий диапазон сырьевых материалов. Одной из эффективных разновидностей минеральных добавок являются цеолиты. В частности, показана эффективность использования в ШЩВ пород с высоким содержанием (>50%) цеолитовых минералов. Влияние цеолитосодержащих пород (ЦСП) с пониженным содержанием цеолитовых минералов, ресурсы которых на месторождениях России многократно превышают ресурсы цеолитовых пород, на свойства КШЩВ не изучено. А влияние химико-минералогического состава цеолитов в целом на свойства КШЩВ исследовано недостаточно полно. Кроме того, карбонатно-кремнистые ЦСП, содержащие цеолитовые минералы в сочетании с аморфным кремнеземом, могут служить сырьем для производства жидкого стекла путем растворения в щелочах. Такой вид стекла на предмет получения ШЩВ и ШЩБ ранее не изучался.

Не исследованы возможности использования в качестве добавок к ШЩВ и цеолитосодержащих промышленных отходов – отхода варки стекла (ОВС) и синтетического цеолита (отход ОАО «Салаватнефтеоргсинтез»).

Целью диссертационной работы явилась разработка и исследование

свойств композиционных шлакощелочных вяжущих с природными и техногенными цеолитсодержащими добавками (ЦСД) и различными щелочными затворителями, в том числе водным раствором жидкого стекла, полученного из цеолитсодержащей породы; получение и исследование свойств растворов и бетонов с использованием разработанных вяжущих.

Для достижения поставленной цели необходимо решение следующих **задач**:

- исследование влияния цеолитсодержащих добавок различного химико-минералогического состава на свойства КШЩВ в зависимости от вида шлака и затворителя;

- оценка эффективности использования в качестве затворителя шлакощелочных вяжущих водного раствора жидкого стекла, полученного из карбонатно-кремнистой ЦСП;

- изучение влияния вида цеолитсодержащих добавок и жидкого стекла на состав и структуру шлакощелочного камня;

- на основе полученных вяжущих разработка составов и исследование свойств шлакопесчаных растворов, бетонов с заполнителями из кварцевого песка, песчано-гравийной смеси, щебня из гранодиоритовых и карбонатных пород;

- разработка технических условий на разработанные составы и проведение промышленной апробации шлакощелочных бетонов.

Научная новизна работы состоит в следующем:

1. Установлена эффективность применения добавок карбонатно-кремнистой цеолитсодержащей породы, отхода ее переработки в жидкое стекло, синтетического цеолита для получения композиционных ШЩВ, растворов и бетонов на их основе.

2. Выявлены закономерности и установлены зависимости изменения нормальной густоты, сроков схватывания теста, средней плотности, водопоглощения, водостойкости и прочности камня КШЩВ с цеолитсодержащими добавками от их химико-минералогического состава, условий и продолжительности твердения, видов шлаков и щелочных затворителей.

3. Выявлено, что в присутствии цеолитсодержащих добавок увеличивается объем новообразований и степень кристаллизации шлакощелочного камня, образуется более однородный и тонкозернистый агрегат.

4. Установлены зависимости кубиковой и призмочной прочности, модуля упругости, средней плотности, водопоглощения, водонепроницаемости и морозостойкости бетонов на основе композиционных ШЩВ в зависимости от видов шлака, цеолитсодержащих добавок, заполнителей и затворителей.

5. Впервые получены композиционные цеолитсодержащие ШЩВ, растворы и бетоны на их основе марок по прочности до М800, по морозостойкости до F800, по водонепроницаемости до W25 с различными затворителями, в том числе жидким стеклом из карбонатно-кремнистой цеолитсодержащей породы.

Практическая значимость работы:

1. Разработаны составы КШЩВ с цеолитсодержащими добавками М300-800 на различных затворителях.

2. Разработаны составы ШЩЦВ с затворителем – жидким стеклом из ЦСП и местными заполнителями из карбонатного щебня, кварцевого песка и песчано-гравийной смеси.

3. Изготовлены на основе ШЩЦВ с затворителем - водным раствором жидкого стекла из ЦСП породы блоки колец обделки тоннеля метрополитена, показавшие экономическую эффективность использования указанного щелочного затворителя для изготовления элементов обделки тоннелей.

Апробация работы. Результаты проведенных исследований опубликованы в сборниках трудов: Всероссийской научно-технической конференции «Проблемы строительного материаловедения» (Саранск – 2002), Собрания РААСН «Ресурсо- и энергосбережение как мотивация творчества в архитектурно-строительном процессе» (Казань - 2003), V Международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы строительства и строительной индустрии» (Тула - 2004), II Всероссийской международной конференции по бетону и железобетону «Бетон и железобетон – пути развития» (Москва – 2005), X Академических чтений РААСН «Достижения, проблемы и направления развития теории и практики строительного материаловедения» (Пенза-Казань - 2006); Вестниках Волжского регионального отделения РААСН (Нижний Новгород – 2004, 2005); журналах «Метроинвест» (Москва – 2003), «Строительный вестник Татарстана» (Казань – 2003), «Строительные материалы» (Москва – 2005), Известия ВУЗов. Строительство (Новосибирск – 2005).

По результатам работы опубликовано 14 статей и тезисов докладов.

Получены 2 патента на изобретение:

- Пат. РФ №2271343 С1 С04В 7/153. Вяжущее (опубл. 10.03.2006, бюл.№7);

- Пат. РФ №2273610 С1 С04В 7/153. Способ получения вяжущего. опубл. 10.04.2006. бюл.№10).

Автор защищает:

1. Разработанные составы КШЩЦВ с различными цеолитсодержащими добавками на основе нейтрального (Орско-Халиловского металлургического комбината) и кислого (Магнитогорского металлургического) шлаков, составы ШЩЦВ и КШЩЦВ с затворителем из жидкого стекла из ЦСП, растворы и бетоны на их основе.

2. Результаты исследований влияния различных цеолитсодержащих добавок и вида жидкого стекла на свойства ШЩЦВ и КШЩЦВ, растворов и бетонов на их основе в зависимости от химико-минералогического состава добавок, вида шлака, затворителя и заполнителей, условий твердения.

3. Результаты исследований состава и структуры шлакощелочного камня на основе КШЩЦВ с ЦСП, ШЩЦВ с затворителем из жидкого стекла из ЦСП.

Объем и структура работы

Диссертация состоит из 5 глав, приложений и списка литературы, включающего 123 наименования. Основная часть работы изложена на 168 страницах, содержит 28 рисунков, 34 таблицы.

Автор выражает благодарность сотрудникам кафедры строительных материалов Казанского ГАСУ, кафедры минералогии Казанского Государственного Университета, ЦНИИГеолнеруд.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении раскрывается актуальность и обосновывается необходимость проведения исследований по получению КШЩВ с использованием цеолитсодержащего сырья природного и техногенного происхождения, растворов и бетонов на их основе. Изложена научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе проведен анализ состояния разработок по получению и применению ШЩВ, КШЩВ и КШЩВ с ЦСД, изложены предпосылки эффективности использования в качестве затворителя жидкого стекла из ЦСП.

Значительный вклад в разработку основ получения, модификации и применения ШЩВ и ШЩБ внесли работы Глуховского В.Д., Кривенко П.В., Руновой Р.Ф., Головнева С.Г., J.Stark, C.Shi, D.Roy, A.Palomo, J.Brandstet, S.D.Wang, B.Talling, Недосеко И.В., Сидоренко Ю.А., Комохова П.Г., Петровой Т.М., Цыремпилова А.Д., Иващенко Ю.Г., Калашникова В.И., Ямалтдиновой Л.Ф. и др. На основе проведенных исследований получен широкий спектр ШЩВ и ШЩБ с высокими эксплуатационными и технико-экономическими показателями, отличающихся по составу алюмосиликатной составляющей, виду щелочного компонента, свойствам и назначению.

В ранее проведенных исследованиях по использованию минеральных добавок в составе ШЩВ и ШЩБ установлена высокая эффективность использования цеолитсодержащих добавок. Цеолиты оказывают комплексное действие на свойства КШЩВ: повышают и стабилизируют прочностные и деформативные характеристики, улучшают термомеханические характеристики, снижают высолообразование искусственного камня, позволяют использовать для затворения растворы пониженной плотности и т.д. Однако, использовались сырьевые материалы с высоким содержанием породообразующего минерала. Наряду с этим, выявлено отсутствие систематических исследований влияния химико-минералогического состава цеолитсодержащих добавок на свойства ШЩВ и ШЩБ.

В последние годы получены ШЩВ и ШЩБ на силикатных затворителях, произведенных по более экономичной и простой технологии (по сравнению с традиционной из силикат-глыбы) – путем растворения кремнеземсодержащего сырья в щелочах. В работах Карнаухова Ю.П. и Шаровой В.В. применялось стекло из отходов кремниевого производства, Иванова К.С. - из опаловых пород. Вместе с тем, жидкое стекло может быть получено из карбонатно-кремнистых ЦСП, в сочетании с цеолитовым минералом содержащих в значительном количестве опал-кristобалит-тридимитовую фазу. Такой вид стекла для получения ШЩВ и ШЩБ ранее не применялся, свойства, состав и структура шлакощелочного камня на его основе не изучались.

На основании анализа возможностей применения цеолитсодержащих материалов в производстве строительных материалов и изделий применительно к

направлению шлакощелочных вяжущих и бетонов в работе выдвинута **рабочая гипотеза** о возможности получения шлакощелочных и композиционных шлакощелочных вяжущих с добавками из ЦСП и отхода ее переработки в жидкое стекло, синтетического цеолита с различными затворителями, в том числе с жидким стеклом из карбонатно-кремнистых ЦСП. Сформулированы цели и задачи исследований.

Во второй главе представлены характеристики исходных материалов, использованных в работе, описаны методы исследований.

В работе использовались: нейтральный и кислый гранулированные шлаки Орско-Халиловского (ОХМК) и Магнитогорского (ММК) металлургических комбинатов, соответственно; карбонатно-кремнистая ЦСП Татарско-Шатрашанского месторождения РТ и отход ее переработки в жидкое стекло, синтетический цеолит – отход ОАО «Салаватнефтеоргсинтез»; жидкое стекло, сода и сульфат натрия (Na_2SO_4), соответствующие ГОСТ 13078-85, ГОСТ 5100-85, соответственно, жидкое стекло из ЦСП, соответствующее ГОСТ 13078-85. Выбор затворителей обусловлен как задачей исследования влияния ЦСД, отличающихся по химико-минералогическому составу на свойства ШЩВ и ШЩБ, затворенных растворами различной природы, так и исходя из большей доступности и низкой стоимости соды и Na_2SO_4 по сравнению с жидким стеклом.

Химический состав шлака ОХМК (в % по массе): SiO_2 – 40,02; CaO – 42,02; Al_2O_3 – 8,22; MgO – 6,26; $\text{K}_2\text{O}+\text{N}_2\text{O}$ – 0,66+0,44; MnO – 0,34; SO_3 – 1,45. $\text{Mo}=1,0$; $\text{Ma}=0,205$, $\text{Kk}=1,4$. Химический состав шлака ММК (в % по массе): SiO_2 – 36,63; CaO – 38,24; Al_2O_3 – 13,49; MgO – 7,31; $\text{K}_2\text{O}+\text{N}_2\text{O}$ – 0,76+1,04; MnO – 0,16; SO_3 – 1,09. $\text{Mo}=0,9$; $\text{Ma}=0,368$, $\text{Kk}=1,57$. Минеральный состав шлаков представлен минералом группы окерманита-геленита в количестве 8-10% (ОХМК) и 11% (ММК), остальное – рентгеноаморфная фаза. Помол шлаков и шлаков с ЦСД осуществлялся на лабораторной планетарной мельнице МПЛ-1. Шлаки размалывались до $S_{\text{уд}}=300-350 \text{ м}^2/\text{кг}$, а шлаки с ЦСД в течение времени, необходимого для помола шлака до $S_{\text{уд}}=300-350 \text{ м}^2/\text{кг}$.

Выбранные ЦСД отличаются химико-минералогическим составом. Химический состав ЦСП Татарско-Шатрашанского месторождения: SiO_2 – 59,5; CaO – 15,3; Al_2O_3 – 4,7; MgO – 0,8; $\text{K}_2\text{O}+\text{N}_2\text{O}$ – 1,0+0,06; MnO – 0,01; SO_3 – 0,05. Минеральный состав (масс., %) ЦСП: цеолит (клиноптилолит) – 16 ± 3 ; кальцит – 22 ± 4 ; опал-кристаллит-тридимитовая (ОКТ) фаза – 44 ± 6 ; глинистые минералы – 12 ± 2 ; кварц – 6 ± 1 .

Процесс получения жидкого стекла из карбонатно-кремнистых ЦСП включает ее обработку раствором гидроокиси натрия с последующим отделением продукта. Отходом является твердый осадок (ОВС) – отход варки стекла, отличающийся меньшим содержанием кристаллических фаз (предположительно на 40%), отсутствием одного из основных компонентов – опал-кристаллит-тридимитовой фазы (ОКТ-фазы), сложенной квазикристаллическим кремнеземом (т.к. именно эта фаза переходит при обработке в состав жидкого стекла), пониженным содержанием породообразующих минералов. Содержание клиноптилолита снижается с 19-20% до 10-15%. Химический состав ОВС: SiO_2 –

54,09; CaO – 12,54; Al₂O₃ – 5,85; MgO – 0,79; K₂O+N₂O – 0,95+9,84; MnO – 0,01; SO₃<0,05.

Для изучения свойств ШЩВ и КШЩВ с ЦСД, растворов и бетонов на их основе использовались как стандартные оборудование и методики, регламентированные нормативными документами, так и нестандартные, отвечающие современному уровню исследований и обеспечивающие необходимую глубину исследований - метод лазерной диспергации объекта, инфракрасная спектроскопия, спектрофотометрический и рентгенофазовый анализы, оптическая и электронная виды микроскопии.

В качестве заполнителей для приготовления растворов и бетонов использовались кварцевый песок, гранодиоритовый и карбонатный щебень, песчано-гравийная смесь.

Третья глава посвящена исследованию свойств и структуры ШЩВ в зависимости от видов и содержания ЦСД, шлаков и затворителей.

На начальном этапе исследований проведен сравнительный анализ некоторых характеристик выбранных ЦСД, который показал, что КШЩВ с ЦСП отличается повышенным содержанием отрицательно заряженных (в 4 раза больше, чем у шлака и в 2,3 раза, чем КШЩВ с ОВС) поверхностных активных центров (что позволило предположить его более высокую реакционную способность). По уровню pH и содержанию подвижных ионов Na⁺ добавки СЦ и ОВС превосходят ЦСП, а ЦСП содержит большее количество подвижных ионов Ca, Mg и K.

Совместный помол шлака и добавки ЦСП обеспечивает прочность камня КШЩВ до 40% выше прочности вяжущего из смеси отдельно молотых компонентов. Поэтому в дальнейших исследованиях применялись КШЩВ, полученные совместным помолом.

Выявлены закономерности и установлены зависимости влияния содержания и тонкости помола добавок ЦСП, ОВС и СЦ Na-X на свойства теста и камня ШЩВ при затворении их водными растворами Na₂SO₄, кальцинированной соды и жидких стекол из силикат-глыбы и полученного варкой из ЦСП. Установлено, что оптимальное содержание исследованных видов ЦСД в КШЩВ составляет 10%.

А. Влияние ЦСД на свойства теста и камня КШЩВ при затворении водным раствором Na₂SO₄.

Исследования влияния выбранных ЦСД на прочность шлакощелочного камня (ШЩК), затворенного раствором Na₂SO₄, показали, что заметно влияют на прочность добавки ЦСП при твердении образцов в условиях тепловлажностной обработки (ТВО). Эффект роста прочности составов на шлаке ОХМК при введении ЦСД в условиях твердения при ТВО уменьшается в ряду:

$$\begin{array}{ccccccc} \text{КШЩВ с ЦСП} & > & \text{КШЩВ с ОВС} & > & \text{КШЩВ с СЦ} & > & \text{ШЩВ} \\ 4,7-4,8 & > & 1,54-1,85 & > & 1,17-1,28 & > & 1 \\ 43,2-44,7 & & 14,2-17,1 & & 10,8-11,8 & & 9,2 \text{ (МПа).} \end{array}$$

В нормально-влажностных условиях (НВУ) твердения прочность модифицированных вяжущих несущественно отличается от аналогичного показателя контрольных систем:

$$\begin{array}{ccccccc} \text{КШЩВ с ЦСП} & > & \text{КШЩВ с ОВС} & > & \text{КШЩВ с СЦ} & > & \text{ШЩВ} \\ 1,04 - 1,10 & > & 1,02 & > & 0,96 - 0,99 & > & 1 \\ 32,9-34,7 & & 32,2 & & 30,1-31,1 & & 31,4 \text{ (МПа)}. \end{array}$$

Оптимальное содержание ЦСД составило 10%. Согласно известным представлениям, механизм действия ЦСД заключается в том, что они повышают щелочность среды за счет ионообменных реакций, что ускоряет процессы диспергации шлака и формирования новообразований, а также служат «затравками» для кристаллизации цеолитоподобных структур. Однако, эти выводы были сделаны при изучении КШЩВ с модификаторами, характеризующимися значительным содержанием порообразующих минералов (клиноптилолита и(или) анальцима) – 42-70%.

Полученные данные, позволяют предполагать, что наряду с этим, в формирование структуры КШЩВ с добавками из кремнистых ЦСП с низким содержанием клиноптилолита – $16 \pm 3\%$ значительный вклад вносит ОКТ-фаза. Это подтверждается незначительным повышением прочности с добавкой ОВС и СЦ, не содержащих ОКТ-фазы, несмотря на большее по сравнению с ЦСП содержание подвижных ионов Na. Следовательно, присутствие значительного содержания ($44 \pm 6\%$) ОКТ-фазы делает возможным использование для получения ШЩВ на основе Na_2SO_4 и ЦСП с низким содержанием клиноптилолита. Вероятно, в условиях рассматриваемых вяжущих систем водный аморфный кремнезем является важным структурообразующим элементом, инициирующим возникновение дополнительных структур, в числе других формирующих прочностные характеристики ШЩК при ТВО. При этом повышение температуры (при ТВО) многократно повышает скорость протекания этих процессов.

Вместе с тем, при использовании активных минеральных добавок, необходимо принимать во внимание тот факт, что их активность значительно возрастает с повышением тонкости помола. Установлено, что за одно и то же время измельчения проба с добавкой ЦСП имеет $S_{уд} = 630-650 \text{ м}^2/\text{кг}$, с ОВС $S_{уд} = 400-410 \text{ м}^2/\text{кг}$, а с СЦ $S_{уд} = 500-510 \text{ м}^2/\text{кг}$. Вероятно, это обусловлено различиями в минеральном составе добавок, а именно отсутствием в СЦ и ОВС легко диспергируемой ОКТ-фазы. По гранулометрическому составу пробы с добавками отличаются большим содержанием фракций от 0 до 10 мкм (на 12,15%) и меньшим содержанием фракций 10-100 мкм (на 15,15%). Большим значениям удельной поверхности и содержанию мелких фракций в составе с ЦСП, вероятно, способствует не только содержание в ней тонкодисперсной ОКТ-фазы, но и ее совместное измельчение со шлаком. Уменьшение размера частиц опал-кристобалита влечет за собой повышение ее активности, что вносит свой вклад в увеличение реакционной способности КШЩВ. Вероятно, этим же, в том числе, объясняется и более высокая прочность образцов, изготовленных из составов, полученных путем совместного помола.

Исследования влияния вида шлака на возможность получения КШЩВ с ЦСД и затворителем из раствора Na_2SO_4 показали, что при использовании кислого шлака ММК необходимо вводить бинарную добавку из 10% ЦСП и 10% портландцементного клинкера (ПЦК). ШЩК на вяжущем указанного состава после ТВО имеет прочность при сжатии 42,5 МПа. С введением ЦСД в состав

КШЩВ происходит закономерное увеличение нормальной густоты, сроков схватывания, плотность камня снижается, водопоглощение увеличивается (табл.1).

Таблица 1

Влияние добавок ЦСП на свойства КШЩВ (затворитель – водный раствор Na_2SO_4)

Состав КШЩВ, %			Норм. густота, %	Сроки схватывания, ч-мин		Плотность, г/см ³ , ТВО/28 сут	Водопогло- щение, %, ТВО/28 сут
шлак	ЦСП	ПЦК		начало	конец		
ОХМК-100	-	-	28	1-10	3-00	1,73/1,70	15,9/16,2
ОХМК-90	10	-	34	0-39	3-03	1,59/1,58	17,1/17,1
ММК-100	-	-	28	2-30	10-10	1,71/1,68	15,6/15,8
ММК-90	10	-	34	2-30	9-25	1,59/55	16,8/17,3
ММК-80	10	10	37	1-10	3-20	1,53/1,48	17,5/17,7

Б. Влияние ЦСД на свойства КШЩВ при затворении водным раствором соды.

При затворении исследуемых составов водными растворами соды введение всех видов ЦСД заметно отражается на изменении прочности КШЩВ как при твердении в условиях ТВО, так и в НВУ (рис.1).

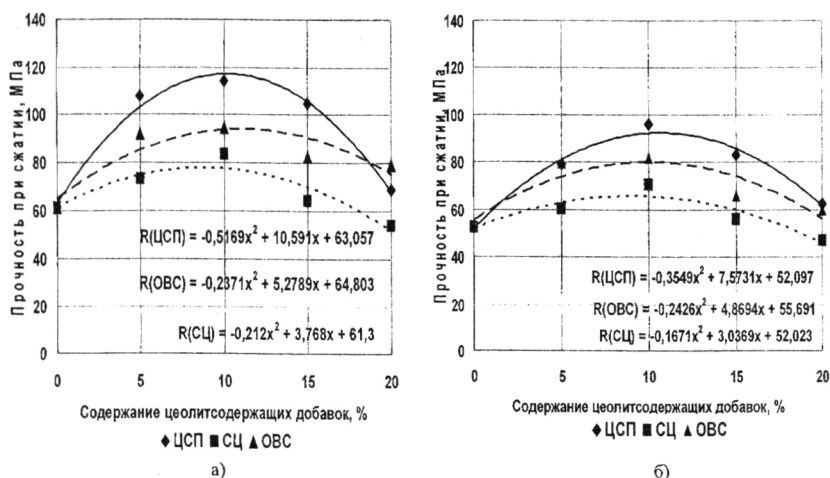


Рис.1. Зависимости прочности ШЩК после ТВО (а) и НВУ (б) на основе шлака ОХМК и затворителя из раствора соды от вида и содержания ЦСД

Эффект роста прочности при введении ЦСД уменьшается в рядах при твердении в условиях ТВО

КШЩВ с ЦСП > КШЩВ с ОВС > КШЩВ с ЦС > ШЩВ

1,76 - 1,87 > 1,51 - 1,55 > 1,20 - 1,36 > 1 (на шлаке ОХМК),

1,50 - 1,66 > 1,25 - 1,38 > 1,15 - 1,23 > 1 (на шлаке ММК),

в НВУ (28 сут)

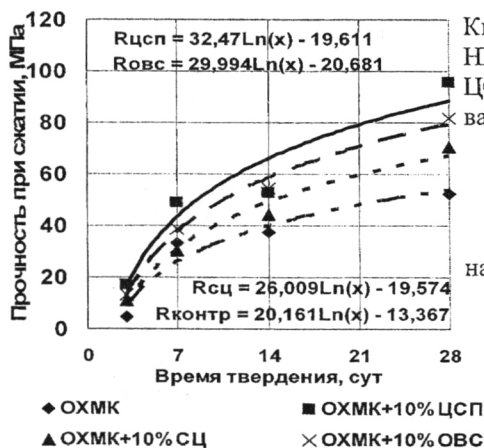
1,50 - 1,82 > 1,52 - 1,55 > 1,15 - 1,34 > 1 (на шлаке ОХМК),

1,33 - 1,58 > 1,39 - 1,41 > 1,25 - 1,27 > 1 (на шлаке ММК).

В условиях достаточной щелочности несиликатной среды карбоната натрия в образовании дополнительных структур, упрочняющих искусственный камень, участвуют все виды выбранных ЦСД. Однако, наибольшее влияние на прочность оказывают добавки ЦСП, несколько меньшее ОВС и наименьшее СЦ. Очевиден существенный вклад в формирование структуры ОКТ-фазы при использовании несиликатных щелочных компонентов, не содержащейся в составе ОВС и СЦ. Вероятно, как установлено в работах Киевской школы, за счет введения в состав вяжущего добавок синтетических или природных цеолитов в ранние сроки интенсифицируется кристаллизация новообразований. Этим и объясняется более высокая прочность образцов модифицированного ЦСД ИЩК.

Вместе с тем, ввиду содержания высокоактивной ОКТ-фазы механизм действия в случае с ЦСП этим не ограничивается. Известно, что при затворении шлака карбонатом натрия начальный этап взаимодействия на уровне катионообменных процессов сопровождается образованием кристаллического кальцита, а затем уже образующийся едкий натр растворяет стеклофазу шлака, и процесс завершается возникновением щелочного гидроалюмосиликатного геля и субмикроструктурных гидросиликатов кальция. Учитывая хорошую растворимость ОКТ-фазы в NaOH, логично предположить возможность протекания такой реакции с образованием щелочных растворов кремнезема. Последние способны образовывать низкоосновные гидросиликаты кальция, обеспечивающие высокую прочность ИЩК с ранних сроков твердения.

Эффект упрочнения ИЩК с введением ЦСД проявляется как на ранних, так и на более поздних этапах формирования ИЩК. Зависимости прочности ИЩК на основе шлака ОХМК с оптимальным содержанием ЦСД -10% от продолжительности твердения до 28 сут приведены на рис.2.



Кинетика нарастания прочности в НВУ ИЩК на основе шлака ОХМК с ЦСД и затворителем из соды описывается зависимостями

$$R_{\text{контр}} = 20,161 \ln(x) - 13,367$$

$$R_{\text{цсп}} = 32,47 \ln(x) - 19,611$$

$$R_{\text{овс}} = 29,994 \ln(x) - 20,681$$

$$R_{\text{сц}} = 26,009 \ln(x) - 19,574,$$

на основе шлака ММК

$$R_{\text{контр}} = 19,664 \ln(x) - 13,94$$

$$R_{\text{цсп}} = 29,357 \ln(x) - 15,568$$

$$R_{\text{овс}} = 26,054 \ln(x) - 18,725$$

$$R_{\text{сц}} = 24,461 \ln(x) - 19,783.$$

Рис.2. Зависимости прочности ИЩК на основе шлака ОХМК от продолжительности твердения

Как для образцов, изготовленных на шлаке ОХМК (табл.2), так и ММК, с

введением добавок происходит увеличение нормальной густоты, укорочение сроков схватывания, снижение плотности с увеличением водопоглощения.

Таблица 2

Влияние добавок ЦСП на свойства КШЩВ (затворитель - водный раствор соды)

Состав КШЩВ, %		Норм. густота, %	Сроки схватывания, ч-мин		Плотность, г/см ³	Водопогло- щение, %
шлак	добавка		начало	конец		
ОХМК-100	-	26	1 – 20	3 – 50	1,79	17,2
ОХМК-90	ЦСП – 10	29	0 – 40	3 – 10	1,71	17,9
ОХМК – 90	СЦ – 10	26,5	1 – 20	6 – 20	1,73	17,8
ОХМК – 90	ОВС – 10	27	1 – 40	5 – 40	1,72	18,3

Результаты исследований влияния плотности раствора соды в диапазоне 1,11-1,15 г/см³ на прочность образцов шлакощелочного камня на основе КШЩВ с оптимальным содержанием ЦСД 5-10% приведены на рис.3. Несмотря на большее содержание подвижных ионов Na в добавках ОВС и СЦ по сравнению с ЦСП во всем диапазоне плотностей щелочного затворителя, самые высокие показатели по прочности имеют составы на основе КШЩВ с добавкой ЦСП. Однако и добавки ОВС и СЦ при снижении плотности затворителя обеспечивают повышенные показатели по прочности по сравнению с контрольным составом. Причем при плотности раствора соды 1,11 г/см³ прочность модифицированных составов практически сравнивается с прочностью контрольного состава, полученного на затворителе с плотностью 1,15 г/см³.

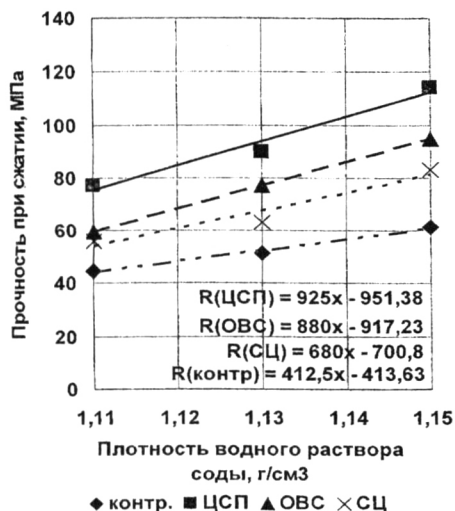


Рис.3. Зависимости изменения прочности после ТВО ШЩК на КШЩВ с ЦСД в зависимости от плотности раствора соды

Полученные результаты показывают возможность использования для затворения КШЩВ водных растворов соды пониженной плотности и экономии щелочного компонента с получением ШЩК, не уступающего по прочности бездобавочному с затворителем оптимальной плотности, а с добавкой ЦСП даже превышающим ее на 26%.

Исследования влияния условий твердения на уровень прочности образцов на основе полученных КШЩВ показали, что в отличие от бездобавочного состава на шлаке ММК, образцы на КШЩВ со всеми ЦСД набирают прочность не только при ТВО, воздушно-сухих условиях и НВУ, но и в воде. Это позволяет сделать вывод, что образуемые, благодаря ЦСД соединения обладают не только прочностью, но и низкой растворимостью в воде.

Благодаря ЦСД соединения обладают не только прочностью, но и низкой растворимостью в воде.

В. Влияние ЦСД на свойства КШЩВ при затворении водными растворами

ми жидкого стекла.

Результаты исследований влияния химико-минералогического состава ЦСД и их содержания (0-20%) на прочность ШЩК на основе шлака ОХМК и жидкого стекла ($M_c=1,5$) после ТВО представлены на рис.4а, после твердения в НВУ в течение 28 сут на рис.4б.

Полученные результаты показывают, что в условиях композиционной вяжущей системы с силикатным затворителем оказывают влияние на прочность ШЩК две добавки - ОВС и СЦ. Добавки ЦСП не повышают прочность камня ШЩВ при затворении раствором жидкого стекла. По всей вероятности, несмотря на высокую активность ОКТ-фазы, аморфный кремнезем, вносимый в систему в ее составе, не участвует в структурообразовании, находясь в избытке в сочетании с коллоидным кремнеземом жидкого стекла.

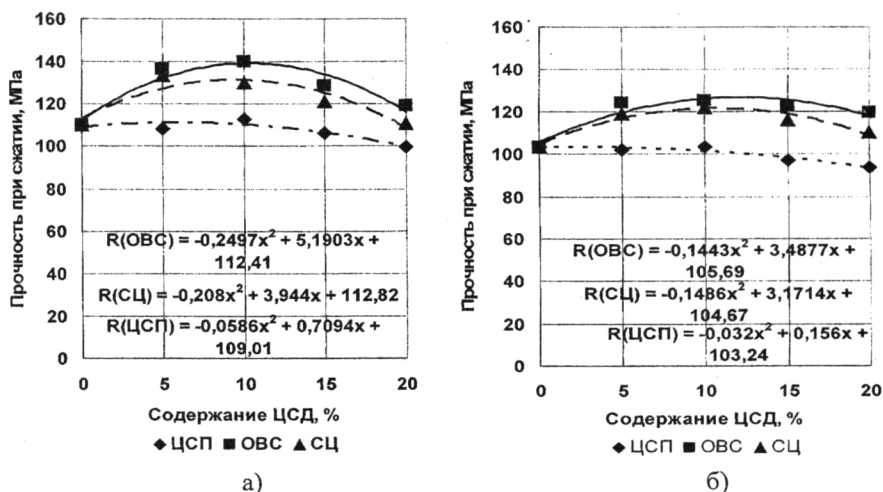


Рис.4. Зависимости прочности ШЩК после ТВО (а) и твердения в НВУ на основе шлака ОХМК и силикатных затворителей от вида и содержания ЦСД

Оптимальное содержание ЦСД составляет 5-10%. Степень влияния на прочность ШЩК на основе шлаков ОХМК и ММК после ТВО ЦСД уменьшается в следующем ряду:

КШЩВ с ОВС > КШЩВ с СЦ > КШЩВ с ЦСП > ШЩВ

1,24 - 1,27 > 1,21 - 1,18 > 0,98 - 1,02 > 1 (на шлаке ОХМК),

1,19 - 1,22 > 1,15 - 1,16 > 0,92 - 0,98 > 1 (на шлаке ММК),

после твердения в течении 28 сут в естественных условиях,

КШЩВ с ОВС > КШЩВ с СЦ > ШЩВ > КШЩВ с ЦСП

1,20 - 1,21 > 1,15 - 1,18 > 1 > 0,98 - 0,99 (на шлаке ОХМК),

1,19-1,21 > 1,16 - 1,17 > 1,1-1,05 > 1 (на шлаке ММК).

Необходимо отметить, что прочность образцов ШЩК, твердевших в НВУ на КШЩВ превышает не только в возрасте 28 сут, но также и в 3, 7 и 14 сут.

С введением ОВС и СЦ такие характеристики КШЩВ, как нормальная густота, сроки схватывания теста, средняя плотность и водопоглощение искусственного камня КШЩВ существенно не меняются. Нормальная густота теста составляет 25%, сроки схватывания: начало – 12 мин, конец – 25 мин. Средняя плотность ШЩК после ТВО 1,85-1,92 г/см³, естественного твердения 1,79-1,88 г/см³, водопоглощение 8,9-9,5 и 9,9-10,8% соответственно.

Исследовано влияние добавок ОВС и СЦ на способность к набору прочности в различных условиях твердения образцов, изготовленных на основе кислого шлака ММК и водного раствора жидкого стекла с $M_c=2,8$. Полученные результаты показали, что с введением в состав вяжущих таких ЦСД, как ОВС и СЦ, образцы (в отличие от бездобавочных) набирают прочность в том числе и в воде. Следовательно, для повышения водостойкости композиций на основе кислых шлаков и высокомолекулярных жидких стекол могут использоваться не только высокоосновные, но и цеолитсодержащие добавки.

Исследования влияния вида жидкого стекла – из силикат-глыбы и ЦСП на свойства ШЩК показали, что по нормальной густоте, срокам схватывания, равномерности изменения объема составы не отличаются. Однако, по прочности ШЩВ на жидком стекле из ЦСП превышает состав на обычном жидком стекле на 24,9% после ТВО и на 21,9% после 28 сут НВУ. Вероятно, это связано с тем, что в жидком стекле из ЦСП после фильтрации остается часть нерастворимого остатка (ОВС) в тонкодисперсном состоянии, способного влиять на прочность ШЩК. Выдвинутое предположение подтверждено данными оптической микроскопии. Кроме того, жидкое стекло из ЦСП превосходит обычное и по содержанию поверхностных активных центров, что тоже может служить причиной повышения прочности шлакощелочного камня. По результатам спектрофотометрического анализа в жидком стекле из ЦСП положительно заряженных поверхностных активных центров на 60%, а отрицательно заряженных больше на 49,2%. Таким образом, повышенная прочность камня ШЩВ, затворенного раствором жидкого стекла из ЦСП, вероятно, связана с повышенным содержанием в нем активных заряженных поверхностных центров и наличием тонкодисперсного нерастворимого отхода варки стекла.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлена эффективность введения принятых при исследованиях ЦСД на свойства КШЩВ с различными затворителями. Для объяснения механизма действия рассматриваемых добавок в составе КШЩВ исследованы изменения, происходящие в составе и структуре ШЩК с введением ЦСД методами рентгенофазового анализа (РФА) и электронной микроскопии (ЭМ).

РФА показал, что значительная часть продуктов твердения представлена рентгеноаморфной фазой, а новообразованиями ШЩК являются кальцит и тоберморит. Другие обнаруженные минералы входят в состав добавок.

По дифракционным картинам рассчитаны коэффициенты (табл.4), отражающие количественное соотношение минералов. Полученные результаты позволили выявить закономерности изменения состава ШЩК в зависимости от вида ЦСД и затворителей.

Анализ состава образцов на сульфате натрия показывает, что при введении ЦСП по сравнению с аналогичными показателями контрольных увеличивается содержание кальцита и соотношения кальцит/аморфная фаза, содержание аморфной фазы уменьшается, а тоберморит не обнаруживается.

У образцов на соде с введением ЦСД содержание кальцита и соотношения кальцит/аморфная фаза увеличивается, а содержание тоберморита, аморфной фазы и соотношения тоберморит/аморфная фаза снижается.

Для образцов на жидком стекле с ЦСД и жидком стекле из ЦСП по сравнению с контрольным характер изменения этих показателей сохраняется. Вместе с тем, для образцов на силикатных затворителях характерно в целом закономерно меньшее содержание кальцита и большее содержание тоберморита и соответствующих им коэффициентов.

Вероятно, полученные результаты объясняются следующим. Освобождающийся при гидратации из шлака кальций образует кальцита в 6,9-30,6 раза больше, чем тоберморита, в зависимости от вида затворителя и добавки. Так как кальцит по сравнению с тоберморитом образует водные растворы с большей силой ионности, то кальцию предпочтительнее входить в структуру кальцита. Это согласуется с данными Руновой Р.Ф. и Максунова С.Е., показавшими, что при затворении ШЩВ карбонатом натрия, начальный этап времени взаимодействия на уровне катионнообменных процессов сопровождается образованием кристаллического кальцита, а затем уже образующийся едкий натр растворяет стеклофазу шлака и процесс завершается возникновением щелочного гидроалюмосиликатного геля и субмикрорекристаллических гидросиликатов кальция. В составах на сульфате натрия и жидких стеклах, возможно, кальцит возникает с участием уголекислоты воздуха. При этом ввиду иной природы затворителя кальцит образуется в меньшем объеме.

Составы, модифицированные ЦСД и на жидком стекле из ЦСП, отличаются более высоким содержанием кальцита по сравнению с контрольными. Очевидно, что объем образующегося кристаллического кальцита зависит от освобождающегося при диспергации шлака кальция. Следовательно, в присутствии ЦСД процесс деструкции шлака до величины определенных единиц нестабильной структуры, в том числе Ca^{2+} , ускоряется и(или) протекает более полно. При этом, скорость и глубина этого процесса для вяжущих систем, затворенных содой, зависит и от химико-минералогического состава ЦСД.

Образцы на основе КШЩВ с ЦСП имеют большие показатели по прочности и содержанию кальцита и коэффициентов кальцит/аморфная фаза и кальцит/тоберморит, являющихся косвенными характеристиками степени гидратации шлака. Степень увеличения коэффициента кальцит/аморфная фаза уменьшается в ряду

Величины коэффициентов (усл.ед.), отражающих количественное соотношение минералов

Показатель	Сульфат натрия		Сода				Жидкое стекло			
	ОХМК	ОХМК +ЦСП	ОХМК	ОХМК +ЦСП	ОХМК +ОВС	ОХМК +СЦ	Обыч- Ное	Обыч. ОХМК +ОВС	Обыч. ОХМК +СЦ	Цеолит- ное
Кальцит	0,668	0,724	0,703	0,734	0,717	0,715	0,448	0,605	0,589	0,587
Тоберморит	0,053	-	0,091	0,024	0,021	0,020	0,133	0,063	0,061	0,084
Аморфная фаза	0,157	0,112	0,171	0,126	0,143	0,139	0,143	0,140	0,136	0,157
Кальцит/тоберморит	12,604	-	7,725	30,58	10,24	9,64	3,368	9,603	8,995	6,988
Кальцит/аморфная фаза	4,254	6,464	4,110	5,825	5,014	4,998	3,132	4,321	4,295	3,738
Тоберморит/аморфная фаза	0,337	-	0,532	0,190	0,189	0,079	0,930	0,450	0,501	0,535

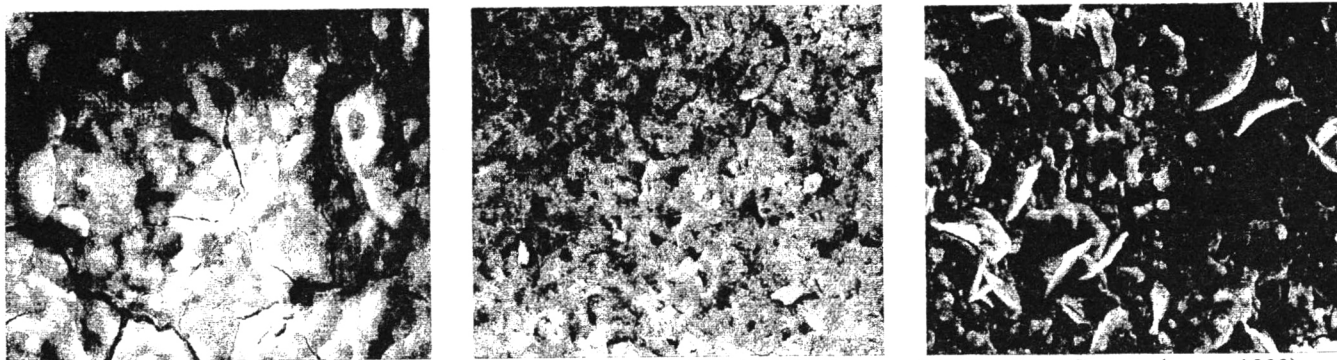


Рис.5. Результаты ЭМШЩК на основе: а) ОХМК, сода; б) ОХМК+ЦСП, сода; в) ОХМК+ОВС, сода (увел.х1000)

$$\begin{array}{ccccccc}
 \text{КШЩВ с ЦСП} & > & \text{КШЩВ с ОВС} & > & \text{КШЩВ с СЦ} & > & \text{ШЩВ} \\
 1,41 & > & 1,22 & > & 1,21 & > & 1, \\
 \text{а кальцит/тоберморит} \\
 \text{КШЩВ с ЦСП} & > & \text{КШЩВ с ОВС} & > & \text{КШЩВ с СЦ} & > & \text{ШЩВ} \\
 1,41 & > & 1,22 & > & 1,21 & > & 1
 \end{array}$$

Уменьшение содержания тоберморита, независимо от вида затворителя и ЦСД, по всей вероятности происходит по следующим причинам. Как показано Кривенко П. В., при разработке ШЩВ с заданными свойствами, морфологически однородные с продуктами твердения шлакощелочного камня гидратные соединения или безводные минералы (в нашем случае цеолиты) служат крентами для кристаллизации вторичных фаз. Наряду с этим, вероятно, интенсифицирует их выделение и вновь образованный кристаллический кальцит, который может служить гетероэпитаксиальной подложкой для образования как первичных (низкоосновных гидросиликатов), так и вторичных фаз. А в присутствии минералов цеолитов (клиноптилолита или NaX), энергетически более выгодно и вероятно образование вторых. Поэтому уменьшается объем образующегося тоберморита, а цеолитоподобных продуктов повышается. Вероятно, увеличение содержания последних обуславливает повышенную прочность модифицированной системы, поскольку, как показано в работах Тимашева В.В., когда система состоит из полиминеральных структурообразующих элементов, прочность ее тем выше, чем больше в ней родственных кристаллов высокопрочной структуры (в нашем случае вторичных фаз – новообразований цеолитоподобной структуры).

Как показано в работах Киевской школы, вторичные фазы образуются преимущественно в поровом пространстве и, заполняя его, способствуют возникновению прочных кристаллизационных контактов с первичными фазами, обуславливая формирование более однородной и плотной структуры ШЩК. Результаты ЭМ образцов искусственного ШЩК на КШЩВ с ЦСП, ОВС и соды, приведенные на рис. 6, показывают, что подобные процессы протекают и в рассматриваемых системах. Модифицированные ШЩК отличаются от бездобавочного более однородной и мелкозернистой структурой. По-видимому, это связано с тем, что при гетерогенном зарождении новообразований - в присутствии крентов, в данном случае – добавок ЦСД, понижается энергия кристаллизации и размер зерен новообразованной фазы уменьшается. Прочность кристаллов зависит не только от их строения, но и от размеров. Уменьшение диаметра кристаллов ведет к повышению степени совершенства их структуры и снижению концентрации опасных дефектов: дислокаций, пор, трещин. Кроме того, трещины усыхания в гидратированной аморфной фазе при удалении водного раствора соды для модифицированного ШЩК нехарактерны еще и потому, что с введением добавок реакция взаимодействия шлака с водным раствором соды протекает более полно (затрачивается больший объем раствора соды). Хотя большая водопотребность КШЩВ обуславливает и большую пористость микроструктуры искусственного камня. Кроме меньшего размера новообразований, состав с ОВС отличается еще и включением образований слоистой структуры (предположительно, цеолитоподобных продуктов взаимо-

действия). Таким образом, более однородная и тонкозернистая структура модифицированного ИШЦК, обеспечивающая гашение внутренних напряжений при структурообразовании и более высокую устойчивость к воздействию внешних напряжений при эксплуатации, вероятно, в числе других факторов предопределяет более высокую прочность КИШЦВ по сравнению с бездобавочным.

Микроструктура ИШЦК в зависимости от вида жидкого стекла – из сили-



кат-глыбы или ЦСП, существенно не изменяется и представлена образованиями игольчатого строения, различно ориентированных по отношению друг к другу на фоне гелевой составляющей (рис.6).

В четвертой главе представлены результаты исследований свойств шлакопесчаных растворов (ИШР) на основе бездобавочных и КИШЦВ в зависимости от видов шлаков, ЦСД, затворителей и условий твердения.

Изменения прочности, средней плотности и водопоглощения

ИШР в зависимости от видов шлаков, ЦСД, затворителей с учетом их плотности и условий твердения описываются зависимостями, подобными описывающим изменения свойств ИШЦК.

Основные данные исследований свойств ИШР приведены в табл.5 и 6.

При твердении в НВУ растворы на бездобавочных ИШЦВ на шлаке ОХМК, затворенные Na_2SO_4 имеют $R_{\text{сж}}=27,1$ МПа, а на шлаке ММК -15,1 МПа. Растворы при затворении Na_2SO_4 ИШЦВ с добавками 10% ЦСП на шлаке ОХМК, а на шлаке ММК с дополнительной добавкой 10% ИШЦК имеют $R_{\text{сж}}=35,2-37,9$ МПа независимо от условий твердения.

Использование ИШЦВ с ЦСД при затворении раствором соды по сравнению с бездобавочным ИШЦВ увеличивает марку раствора с М400 до М600, а при добавках ОВС и СЦ NaX до М500. Введение ЦСД в ИШЦВ позволяет использовать водные растворы затворителей пониженной плотности при получении равнопрочных песчаных растворов с растворами на бездобавочных ИШЦВ.

Применение для затворения раствора жидкого стекла из ЦСП вместо жидкого стекла из силикат-глыбы позволяет повысить марку по прочности растворов на ИШЦВ на шлаке ОХМК с М800 до М900, а ММК - с М700 до М800. Введение 10% ОВС и СЦ NaX в ИШЦВ на шлаках ОХМК и ММК при затворении раствором жидкого стекла из силикат-глыбы увеличивает марку раствора соответственно с М800 до М900 и с М700 до М800.

В пятой главе исследованы кубиковая и призмная прочность, модуль упругости, средняя плотность, водопоглощение, водонепроницаемость и моро -

Таблица 5

Свойства ШПР в зависимости от видов шлаков, ЦСД, затворителей и условий твердения

Состав вяжущего, % шлак+добавка	Вид затво- рителя	Р/Ш	Показатели свойств при твердении в условиях ТВО/НВУ				
			R _{сж} , МПа	R _{изг} , МПа	Марка	ρ _о , г/см ³	W, %
ОХМК(ММК)	Сульф.	0,34	0(0)/27,1(15,9)	0(0)/6,9(6,1)	0(0)/250(150)	1,97(1,97)/1,93(1,94)	4,6(4,5)/5,2(5,4)
ОХМК+10%ЦСП	натрия	0,42	37,9/35,2	8,0/6,9	300/300	1,90/1,88	5,7/6,3
ММК+ЦСП10%+ 10%ПЦК	ρ=1,15 г/см ³	0,42	36,1/37,0	7,3/7,0	300/300	1,91/1,92	6,0/6,6
ОХМК(ММК)	Сода	0,33	42,2(41,0)/44,2(41,9)	6,3(6,4)/7,1(6,9)	400(400)/400(400)	2,10(2,05)/2,08(1,98)	3,1(3,4)/4,0(4,2)
ОХМК(ММК)+10%ЦСП	ρ=1,15	0,36	69,1(66,7)/66,8(64,8)	8,1(8,0)/8,9(7,5)	600(600)/600(600)	1,96(1,97)/1,94(1,96)	4,9(5,0)/5,4(5,2)
ОХМК(ММК)+10%ОВС	г/см ³	0,34	55,0(55,0)/52,7(52,7)	6,9(6,6)/6,2(6,4)	500(500)/500(500)	2,0(1,99)/1,95(1,97)	4,0(4,7)/4,4(4,9)
ОХМК(ММК)+10%СЦ		0,34	50,9(50,1)/50,1(49,3)	7,0(6,5)/6,9(6,3)	500(500)/500(400)	2,1(1,98)/1,95(1,98)	4,2(4,6)/4,5(4,6)
ОХМК(ММК)	Жидкое	0,33	89,2(76,6)/81,0(70,2)	9,1(8,2)/8,0(8,0)	800(700)/800(700)	2,2(2,2)/2,19(2,18)	3,5(3,6)/3,6(3,6)
ОХМК(ММК)+10%ОВС	стекло*	0,35	97,7(86,6)/92,2(83,7)	10,7(9,3)/10,0(8,8)	900(800)/900(800)	2,15(2,18)/2,08(2,18)	3,7(4,0)/3,8(4,2)
ОХМК(ММК)+10%СЦ		0,34	93,9(84,0)/90,1(80,1)	9,9(8,9)/9,4(8,1)	900(800)/900(800)	2,1(2,17)/2,06(2,16)	3,4(4,2)/3,8(4,2)
ОХМК(ММК)	Ж.ст.	0,33	96,8(84,7)/92,1(82,0)	10,0(9,0)/9,5(8,3)	900(800)/900(800)	2,18(2,19)/2,17(2,21)	3,8(3,85)/3,9(3,8)
ММК	Ж.ст.	0,33	62,6/0	7,0/0	700/0	2,24/2,19	3,61/3,65
ММК+10%ОВС		0,35	75,8/67,3	8,2/7,5	700/600	2,18/2,18	4,0/4,2
ММК+10%СЦ		0,34	72,2/65,3	7,9/7,2	800/600	2,17/2,16	4,2/4,2

Примечание. Жидкое стекло - жидкое стекло из силикат-глыбы, Мс=1,5, ρ=1,3г/см³,Ж.ст.** - жидкое стекло из ЦСП, Мс=1,5, ρ=1,3г/см³,Ж.ст.*** - жидкое стекло из силикат-глыбы, Мс=2,8, ρ=1,3г/см³, (образцы твердели в воде).

Таблица 6

Марки ШПР(ШПЦБ) в зависимости от вида ЦСД и плотности раствора соды

Состав: шлак+добавка	Плотность раствора соды, г/см ³		
	1,11	1,13	1,15
ОХМК(ММК)	300(200)	300(200)	400(300)
ОХМК(ММК)+10% ЦСП	500(400)	500(400)	600(500)
ОХМК(ММК)+10% ОВС	400(300)	400(300)	500(400)
ОХМК(ММК)+10% СЦ	400(300)	400(300)	500(400)

Таблица 7

Свойства шлакощелочных бетонов на основе ШЩВ и КШЩВ и несиликатных затворителях
(ТВО/28 сут твердения в нормально-влажностных условиях)

Показатель	Затворитель – сода				Затворитель - сульфат натрия			
	Состав вяжущего, %				Состав вяжущего, %: шлак+добавка			
	ОХМК	ОХМК+ 10% ЦСП	ОХМК+ 10% ОВС	ОХМК+ 10% СЦ	ОХМК	ОХМК+ 10% ЦСП	ММК	ММК+10% ЦСП+ 10% ПЦК
Объем раствора затворения, л/м ³	110	120	112	112	150	170	150	170
R _{сж} (кубиковая), МПа	34,1/30,2	52,4/52,2	49,4/48,1	44,1/44,0	0/24,9	34,2/31,6	0/12,1	30,9/31,1
R _{изг} (призменная), МПа	25,6/22,6	39,3/39,0	36,0/36,5	33,2/33,0	0/18,6	25,6/23,7	0/9,2	22,8/23,3
Марка	300	500	400	400	0/200	300/300	0/100	300/300
Класс	20	40	30	30	0/15	20/20	0/7,5	20/20
Модуль упругости, 10 ³ МПа	31,0/31,5	34,2/33,6	32,9/31,1	32,1/32,0	0/23,1	27,3/25,2	0/17,0	26,6/25,9
Средняя плотность, кг/м ³	2410/2500	2380/2350	2410/2400	2400/2440	2360	2300	2350	2330
Водопоглощение, %	3,5/3,3	4,0/4,1	3,6/3,9	3,6/3,4	4,5/4,6	5,3/5,6	4,5/4,6	5,3/5,5
Водонепроницаемость	20	14	20	20	10	8/8	0/10	8/8
Морозостойкость	600	500	600	600	0/400	300/300	0/400	300/300

зостойкость бетонов на основе бездобавочных и КШЩВ в зависимости от видов шлаков, ЦСД, заполнителей и затворителей (табл. 6-9).

В табл.7 и 8 приведены свойства ШЩВ, изготовленных из шлакощелочной бетонной смеси (ОК=0-2 см) состава ШЩВ (КШЩВ) : П (кварцевый) : Ц (гранодиоритовый) = 1 : 1,15 : 3,4.

Бетоны на бездобавочных ШЩВ при затворении Na_2SO_4 не твердеют при ТВО, а в НВУ в течение 28 сут бетоны на бездобавочных ШЩВ на шлаке ОХМК имеют $R_{сж}=24,9$ МПа, на шлаке ММК 12,1 МПа. Бетоны при затворении раствором Na_2SO_4 ШЩВ с добавкой 10% ЦСП на шлаке ОХМК, а на шлаке ММК с дополнительной добавкой 10% ПЦК имеют $R_{сж}=31,1-31,6$ МПа.

Использование ШЩВ с добавками 10% ЦСП, ОВС и СЦ NaX вместо бездобавочного ШЩВ позволяет при затворении раствором соды увеличить прочность бетона с марки М300 соответственно до марок 500, 450 и 400.

Таблица 8

Свойства ШЩВ на ШЩВ и КШЩВ на шлаках ОХМК и ММК и жидком стекле ($M_c=1,5$) (ТВО/28 сут твердения в нормально-влажностных условиях)

Показатель	Состав вяжущего					
	ОХМК	ОХМК+ 10% ОВС	ОХМК+ 10% СЦ	ММК	ММК+ 10% ОВС	ММК+ 10% СЦ
Объем раствора затворения, л/м ³	120	125	125	120	125	125
$R_{сж}$ (куб.), МПа	75,8/74,1	83,3/80,9	84,5/83,9	64,9/65,2	76,2/73,6	71,8/70,7
$R_{изг}$ (призм.), МПа	59,1/56,3	65,2/63,1	66,7/64,6	50,8/51,5	59,4/58,1	56,0/55,3
Марка	700/700	800/800	800/800	600/600	700/700	700/700
Класс	50/50	60/60	60/60	45/45	50/50	50
Модуль упругости, 10 ³ МПа	40,0/40,2	46,1/44,4	42,3/41,9	36,6/37,3	39,8/39,6	38,1/37,7
Средняя плотность, кг/м ³	2440/2430	2440/2420	2400/2410	2500/2470	2490/2500	2480/2500
Водопоглощение, %	2,5/2,7	3,0/3,2	3,1/3,4	2,5/2,7	3,1/3,2	3,2/3,0
W	25	25	25	25	25	25
F	800	800	800	800	800	800

Таблица 9

Свойства ШЩВ на шлаке ММК, жидком стекле ($M_c=1,5$) и местных заполнителях (ТВО/28 сут твердения в нормально-влажностных условиях)

Показатель	Вид заполнителей	
	Карбонатный щебень Кварцевый песок	Песчано-гравийная смесь
1	2	3
Объем раствора затворения, л/м ³	190-200	150
$R_{сж}$ (кубиковая), МПа	45,0/43,2	51,9/51,0
$R_{изг}$ (призменная), МПа	32,8/29,9	40,6/38,7
Марка	400	500
Класс	30	40

1	2	3
Модуль упругости, 10^3 МПа	29,0/30,1	36,7/34,8
Средняя плотность, кг/м ³	2050/2000	2353/2400
Водопоглощение, %	8,0/8,3	2,3/2,8
Водонепроницаемость	14	20
Морозостойкость	500	500

Введение ЦСД в ШЩВ позволяет использовать водные растворы затворителей пониженной плотности при получении равнопрочных бетонов с бетонами на бездобавочных ШЩВ (табл.6).

Введение 10% отхода варки жидкого стекла из ЦСП или синтетического цеолита NaX в ШЩВ на шлаке ОХМК повышает марку бетона по прочности при затворении раствором жидкого стекла с М700 до М800, а на шлаке ММК с М600 до М700.

Применение жидкого стекла из ЦСП вместо жидкого стекла из силикат-глыбы не снижает прочностные свойства ШЩВ и позволяет получать бетоны марок 400-500 на основе местных песчано-гравийных смесей и карбонатных заполнителях.

Установлена возможность получения шлакощелочных бетонов на ШЩВ: с добавками ЦСП и ПЦК с затворением раствором Na_2SO_4 марок по прочности М300, по морозостойкости F300, водонепроницаемости W2; с ЦСД и затворением раствором соды марок по прочности М500, по морозостойкости F600, водонепроницаемости W20; с добавками ОВС и СЦ NaX с затворением раствором жидкого стекла марок по прочности М800, по морозостойкости F800, водонепроницаемости W25.

Из ШЩВ на основе шлака ОХМК, кварцевого песка, гранодиоритового щебня и жидкого стекла из ЦСП на заводе ЖБИ МУП «Казметрострой» изготовлены 2 блока кольца обделки тоннеля метрополитена. Марка ШЩВ по прочности М600, класс В45, морозостойкость F800, водонепроницаемость >W14.

Разработаны Технические условия на «Композиционные шлакощелочные вяжущие с цеолитсодержащими добавками затворителями из водных растворов соды, Na_2SO_4 , жидкого стекла из силикат-глыбы, жидкого стекла из цеолитсодержащей породы». Расчет экономической эффективности показал, что стоимость 1 м³ ШЩВ на жидком стекле из силикат-глыбы на 8%, а из ЦСП на 18% ниже стоимости бетона на портландцементе аналогичной марки по прочности.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. На основе выявленных закономерностей и установленных зависимостей свойств вяжущих, растворов и бетонов от вида доменных шлаков, щелочных затворителей, цеолитсодержащих добавок и условий твердения, разработаны композиционные шлакощелочные вяжущие с прочностью камня от 19,8 МПа до 140 МПа и на их основе песчаные растворы марок от М300 до М900 и бетоны классов по прочности от В20 до В60, марок по водонепроницаемости от W2 до W25 и по морозостойкости от F300 до F800.

2. Оптимальное содержание цеолитсодержащих добавок в композиционных ШЩВ составляет 10%.

3. Совместный помол шлака и цеолитсодержащих добавок обеспечивает повышение прочности камня ШЩВ до 40% выше прочности камня вяжущего из смеси отдельно молотых компонентов.

4. Затворение ШЩВ раствором жидкого стекла, полученного из цеолитсодержащей породы, приводит к повышению прочности камня ШЩВ до 24,9% по сравнению с прочностью камня ШЩВ, затворенного раствором жидкого стекла из силикат-глыбы.

5. Методами рентгенофазового и электронномикроскопического анализов установлено, что цеолитсодержащие добавки приводят к повышению содержания кальцита в увеличивающемся объеме продуктов твердения и образованию более однородной и тонкозернистой структуры шлакощелочного камня.

6. Наиболее эффективным введение добавок для повышения прочности шлакощелочных композиций является при затворении их водными растворами соответственно: сульфата натрия и соды – цеолитсодержащей породы; жидкого стекла – отхода варки стекла из цеолитсодержащей породы и синтетического цеолита NaX.

7. Введение цеолитсодержащих добавок в ШЩВ позволяет использовать растворы затворителей пониженной плотности при получении равнопрочных материалов с материалами на бездобавочных ШЩВ.

8. Затворение раствором жидкого стекла из ЦСП вместо жидкого стекла из силикат-глыбы не снижает прочностные свойства шлакощелочных бетонов и позволяет получать бетоны классов В30, В40 с применением заполнителей из песчано-гравийных смесей и карбонатных пород.

9. Разработаны технические условия на композиционные шлакощелочные вяжущие с цеолитсодержащими добавками.

10. Проведены опытно-промышленные испытания шлакощелочного бетона с затворением раствором жидкого стекла из цеолитсодержащей породы с изготовлением из него 2-х железобетонных блоков кольца тоннеля Казанского метрополитена, по свойствам, отвечающим проектным.

Основное содержание работы опубликовано в 16 работах, из которых: 1-5 опубликованы в журналах, включенных в перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендуемых ВАК:

1. Рахимов, М.М. Композиционные шлакощелочные вяжущие с цеолитсодержащими добавками / Рахимов М.М., Хабибуллина Н.Р., Рахимов Р.З. // Известия ВУЗов. Строительство. – 2005. - №6. – С.33-35.

2. Рахимов М.М. Влияние цеолитсодержащих добавок на свойства композиционных шлакощелочных вяжущих с сульфатнатриевым затворителем / Рахимов М.М. // Известия КГАСУ. – 2007. - №2. – с. 78-82

3. Рахимов, Р.З. Композиционные шлакощелочные вяжущие / Рахимов Р.З., Хабибуллина Н.Р., Гатауллин Р.Ф., Соколов А.А., Рахимов М.М. // Строительные материалы. - 2005. - №3. - С.30-32.

4. Рахимов, Р.З. Бетоны на основе композиционных шлакощелочных вяжущих / Рахимов Р. З., Хабибуллина Н. Р., Рахимов М.М., Соколов А. А., Гатауллин Р.Ф. // Строительные материалы. – 2005. - №8. - С.16-20.

5. Рахимова Н.Р. Композиционные шлакощелочные вяжущие и бетоны на их основе для транспортного строительства / Рахимова Н.Р., Рахимов Р.З., Рахимов М.М. // Транспортное строительство. – 2008. - №2. – с.24-28.

6. Рахимов М.М. Пат. РФ № 2273610 С1 С 04 В 7/153. Способ получения вяжущего. Рахимов М.М., Хабибуллина Н.Р., Рахимов Р.З., Биккинина Х.Г., Шарафутдинова Р.Х., Гатауллин Р.Ф. Оpubл. 10.04.2006. Бюл.№10.

7. Рахимов М.М. Пат. РФ №2271343 С1 С04В 7/153. Вяжущее. Рахимов М.М., Хабибуллина Н.Р., Рахимов Р.З., Конюхова Т.П., Михайлова О.А., Соколов А.А. Оpubл.10.03.2006. Бюл.№7.

8. Рахимов, М.М. Шлакощелочные вяжущие на основе гранулированного шлака Орско-Халиловского металлургического комбината / Рахимов М.М., Хабибуллина Н.Р., Рахимов Р.З. //Материалы Всероссийской научно-технической конференции «Проблемы строительного материаловедения». – Саранск: Изд-во Мордовского ун-та, 2002. - С.371-374.

9. Рахимов, М.М. Шлакощелочные вяжущие и бетоны на основе гранулированного шлака Орско-Халиловского металлургического комбината / Рахимов М.М., Хабибуллина Н.Р., Рахимов Р.З. //Ресурсо- и энергосбережение как мотивация творчества в архитектурно-строительном процессе. Труды годичного собрания РААСН. – Казань: Изд-во КГАСА, 2003. - С.400-403.

10. Рахимов, М.М. Изделия из шлакощелочного бетона для сооружений метрополитенов / Рахимов М.М., Хабибуллина Н.Р., Рахимов Р.З. // Метроинвест. – 2003. - №3. - С.34-35.

11. Рахимов, М.М. Использование цеолитсодержащих пород в шлакощелочных вяжущих / Рахимов М.М., Хабибуллина Н.Р., Конюхова Т.П., Рахимов Р.З. //Сб. мат-лов V Международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы строительства и строительной индустрии». – Тула, 2004. - С.69.

12. Рахимов, М.М. К вопросу использования техногенных отходов в производстве вяжущих и бетонов / Рахимов М.М., Хабибуллина Н.Р., Рахимов Р.З. //Строительный вестник Татарстана.– 2003. - №2. - С.57-60.

13. Рахимов, М.М. Шлакощелочные вяжущие с добавками цеолитсодержащих пород / Рахимов М.М., Соколов А.А., Хабибуллина Н.Р., Рахимов Р.З. // Вестник ВРО РААСН, Нижний Новгород. - 2004. – Вып.7. – С. 145-148.

14. Рахимов, М.М. Композиционные шлакощелочные вяжущие с использованием цеолитсодержащего и глинистого сырья / Рахимов М.М., Хабибуллина Н.Р., Рахимов Р.З., Конюхова Т.П. // Вестник Волжского регионального отделения РААСН, Нижний Новгород. - 2005. - Вып. 8. - С. 111-114.

15. Рахимов, Р. З. Бетоны на основе композиционных шлакощелочных вяжущих / Рахимов Р. З., Хабибуллина Н. Р., Рахимов М.М., Соколов А. А., Гатауллин Р.Ф.// М-лы II Всероссийской международной конференции “Бетон и железобетон – пути развития” – Москва, 2005. - С.380-384.

16. Хабибуллина, Н.Р. Исследование состава и структуры искусственных шлакощелочных камней на основе композиционных шлакощелочных вяжущих / Хабибуллина Н.Р., Рахимов Р.З., Рахимов М.М., Соколов А.А., Морозов В.П.// Сб.докл. X Академических чтений РААСН «Достижения, проблемы и направления развития теории и практики строительного материаловедения», – Пенза-Казань.:Изд-во КазГАСУ, 2006. – С.406-408.

Корректурa автора

Подписано в печати 15.03.09.

Формат 60х84/16

Печать RISO

Заказ № 197.

Тираж 100 экз.

ПМО КазГАСУ

420043, Казань, ул. Зеленая, 1