

## Пробуждение гидравлической активности граншлаков химическими веществами

*И.И. Романенко, М.И. Романенко, И.Н. Петровнина, А.И. Фадин,  
А.А. Горохова*

*Пензенский государственный университет архитектуры и строительства*

**Аннотация:** Производство портландцемента можно охарактеризовать как вредное по отношению к природе и человеческому социуму, ресурсо- и энергозатратное. Применение побочных продуктов металлургического и химического производства в получении гидравлического вяжущего является актуальным и перспективным направлением. Объектом исследования являются шлаки металлургического и химического производств Поволжья с целью получения местного гидравлического вяжущего для укрепления и стабилизации грунтов дорожного основания. В работе исследованы закономерности начальных процессов твердения тонкомолотых шлаков, протекающих при структурообразовании в результате активации щелочными растворами и силикатами натрия.

**Ключевые слова:** граншлак, нормальная густота, сроки схватывания, активация, пробуждение гидравлической активности, вяжущее, твердение.

Для укрепления песчаных, супесчаных и суглинистых грунтов целесообразно применять металлургические молотые граншлаки и шлаки до удельной поверхности  $S_{уд}=3200-4000 \text{ см}^2/\text{г}$ , что обеспечивает оптимальные условия для ускоренного диспергирования частиц шлака в ранние сроки твердения при взаимодействии развитой поверхности шлакового стекла с щелочным раствором или водным раствором силиката натрия определенной плотности и концентрации [1].

Грунтобетон состоит из основного грунта, скелетной части, которую образует граншлак фракции 5-10 мм, и вяжущего – молотого граншлака. На поверхности граншлака образуются в результате механохимического воздействия активные центры, которые способствуют гидратации шлакового стекла и образованию каркасной структуры, при этом пустоты в контактной зоне заполнены грунтом и гидрасиликатами из гидратированных частиц молотого шлака, в результате чего стабилизированные грунты обладают высокой хрупкостью и малой деформативностью. Поэтому для повышения

---

деформативных качеств грунтов дорожного основания, модифицированных гидравлическим вяжущим на основе молотого гранулированного шлака, вводится немолотый гранулированный шлак фракции 1,5-10 мм в качестве активной скелетной добавки. Таким образом проявляется скелетообразующая роль гранулированного шлака. Взаимодействие щелочной среды с вяжущим и граншлаком способствует контактной зоне образования коагуляционной структуры. Наличие фракции граншлака в грунтобетонной смеси 1,5-10,0 мм способствует оптимизации структуры композиционного материала и повышению его однородности.

При укреплении грунтового основания вводится в качестве структурообразующего компонента граншлак фракции 5-10 мм и тонкомолотый граншлак в количестве 5 % от массы грунта и граншлака. Грунтошлаковая смесь увлажняется щелочным раствором, перемешивается на месте ведения работ грунтосмесительными машинами и уплотняется средними и тяжелыми катками. При уплотнении катками происходит раздробление слабых частиц граншлака, опудривание молотым шлаком как частиц грунта, так и контактной зоны крупной фракции граншлака. В результате активации всей поверхности шлака щелочным раствором создаются условия для гидратации шлакового стекла и минералов грунта с образованием прочных сростков и в первую очередь на поверхности граншлака.

Исследователями [1-3] была определена оптимальная дозировка щелочного компонента в количестве 5-15 % в зависимости от минералогического и химического состава граншлака, тонкости помола, вида грунта и наличия алюмосиликатных минералов [4,5].

Щелочная среда разрывает ионно-ковалентные связи в минералах глины Si-O-Si, Al-O-Al, Al-O-Si, что способствует созданию дополнительных условий для образования со шлаками устойчивых низкоосновных

---

гидросиликатов кальция, гидрогранатов и гидроалюминатов кальция в присутствии граншлака.

Целью исследования является пробуждение гидравлической активности шлаков металлургической и химической промышленности для укрепления грунтов дорожного основания комплексными вяжущими.

Для проведения исследований использовались гранулированные шлаки, соответствующие требованиям ГОСТ 3476-74. При выполнении работы производилась подготовка граншлаков путем сушки, охлаждения, измельчения до заданной программой исследования удельной поверхности  $S = 300 \div 350 \text{ м}^2/\text{кг}$  в лабораторном помольном агрегате. Исходная фракция граншлака Новолипецкого металлургического комбината (НМК) –  $2,0 \div 10 \text{ мм}$ ; электротермофосфорный граншлак ПО «Фосфор» (ЭТФ) –  $0 \div 15 \text{ мм}$ .

В качестве местной сырьевой применялись металлургические шлаки: завода «Пензтяжпромарматура» (ТПА) фракции  $5 \div 15 \text{ мм}$ ; шлаки «Пензкомпрессормаш» (МПК) фракции  $2,5 \div 20 \text{ мм}$ ; шлаки завода «Белинксельмаш» (БСМ) фракции  $5 \div 120 \text{ мм}$ .

В качестве модификатора шлакощелочного вяжущего использовали портландцемент Жигулевский ПТЦ М-400 Д 0. В таблице 1 представлены данные по химическому составу исходных граншлаков и шлаков.

Таблица 1

Химический состав граншлаков и шлаков

Исходный шлак	Содержание компонентов, %								M <sub>o</sub>	M <sub>a</sub>
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	S	FeO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		
НМК	37,29	9,84	-	41,57	0,6	1,19	0,5	-	1,09	0,26
ЭТФ	36,46	2,91	0,81	47,65	3,0	0,1	-	1,66	1,29	0,08
БСМ	21,4	6,73	3,45	35,4	5,00	0,1	10,0	-		
ТПА	17,65	5,58	5,27	38,23	3,61	-	18,1	-		

В качестве химических активаторов твердения молотых граншлаков и шлаков применяли: NaOH (едкий натр технический ГОСТ 2263-79), силикат

натрия растворимый (ГОСТ 13078-81) и отход производства ПО «Чирчик Сода» - содощелочной плав (СЦП).

Физико-механические свойства вяжущего определяли по методикам ГОСТ 310.4-81 «Цементы. Методы определения, предела прочности при изгибе и сжатии».

Для определения нормальной густоты и сроков схватывания цементного теста использовали водные растворы едкой щелочи, силиката натрия и содощелочного плава. Испытания проводились в соответствии с ГОСТ 310.3-76. «Цементы. Методы определения нормальной густоты, сроков схватывания и равномерности изменения объема».

Установлено, что нормальная густота (НГ) цементного теста из молотого граншлак НМК и 12 % СЦП соответствует водотвердому отношению (В/Т) 0,215. Начало и конец схватывания пасты 75 мин и 180 мин соответственно (табл. 2).

Активация НМК портландцементом в количестве 5% от массы молотого шлака позволяет существенно сократить сроки начала схватывания с 75 минут до 150 минут и конца схватывания со 180 мин до 150 мин.

НГ вяжущего на основе портландцемента составляет 26,8 %, а НМК 28,7%. Сроки схватывания: начало – 250 мин, конец – 340мин. Комплексное вяжущее (табл. 2) на основе НМК, ПТЦ (дозировка 5% от массы НМК) и СЦП-12% характеризуется снижением сроков схватывания до предела: начало – 52 мин., конец – 150 мин.

Активация молотого граншлака НМК водным раствором СЦП в количестве 12% при НГ= 21,5 % позволяет получить: начало и конец схватывания цементного теста 75 мин и 180 мин соответственно.

При активации шлака ТПА водным раствором силиката натрия (5% от массы шлака) и водным раствором NaOH (5 % от массы шлака) осуществляется снижение расхода воды за счет пластифицирующего эффекта

---

щелочи, что приводит к возможности регулирования сроков схватывания: начало – 131 мин, конец – 135 мин. Минимальная разница между началом и концом схватывания не позволяет эффективно использовать его в производственных условиях. Требуется оптимизировать соотношение компонентов в вяжущем и в составе активатора твердения.

Таблица 2

## Значение нормальной плотности и сроков схватывания

Состав	Кол-во, г	Н.Г.,%	Сроки схватывания	
			Н.С., мин	К.С., мин
НМК $S_{уд} = 310 \text{ м}^2/\text{кг}$	400	21,5	75	180
СЦП-12%	48			
Вода, мл до	86			
НМК $S_{уд} = 310 \text{ м}^2/\text{кг}$	380	22,5	52	150
ПТЦ М-400 Д0-5%	20			
СЦП-12%	48			
Вода, мл до	90			
ТПА $S_{уд} = 360 \text{ м}^2/\text{кг}$	400	28,75	250	340
Вода, мл до	115			
ТПА $S_{уд} = 360 \text{ м}^2/\text{кг}$	380	28,42	135	145
ПТЦ М-400 Д0-5%	20			
Вода, мл до	108			
ТПА $S_{уд} = 360 \text{ м}^2/\text{кг}$	400	25,5	135	145
СЦП-5%	20			
Вода, мл до	102			
ТПА $S_{уд} = 360 \text{ м}^2/\text{кг}$	400	25,5	131	135
Силикат натрия-5%	24			
Раствор NaOH-5%	50			
Вода, мл до	102			

Используя механохимическую технологию пробуждения гидравлической активности шлаков и граншлаков, мы получаем действенный механизм по разработке технологических приемов для широкого применения отходов производств в выпуске строительных материалов и изделий.

Ранее произведенные исследования [6, 7] установили, что оптимальная тонина помола шлаков должна составлять  $S_{уд}=300-350 \text{ м}^2/\text{кг}$  для обеспечения твердения на воздухе, причем, как при затворении водой, так и щелочным

водным раствором. Реакция гидролиза шлакового стекла со щелочным и щелочно - силикатным раствором жидкого стекла способствует разрыву ковалентных связей  $\text{Si-O}_2$  [8-10], что приводит к способности твердеть в воздушно влажных условиях с образованием низкоосновных силикатов натрия, гидрогранатов и воластанитов.

Без применения химической активации молотого шлака, вследствие малой скорости протекания реакции гидролиза, прочность образцов, изготовленных только на молотом шлаке и воде, набирается в течение одного-трех лет твердения. И значение прочности на сжатие не превышает 3,0-5,2 МПа.

Наиболее перспективным направлением получения гидравлического вяжущего является широкое применение гранулированных шлаков доменного производства. Их характеризует высокий модуль основности  $M_0 \geq 1,00$ , содержание  $\text{CaO} \geq 36\%$ , наличие в составе квазикристаллических фаз и более 50% кристаллитов [11-13]. Особенность минералогического состава шлака в основном формируется технологией получения гранулированного шлака, которая и определяет его химический и фазовый составы [11, 12, 14].

Ускорение конденсационно-кристаллизационных процессов при гидротации шлакового вяжущего происходит за счет присутствия в шлаковом стекле ортосиликатов, которые обладают поверхностной мозаичностью и выступают в роли активных центров новообразований и кристаллизации [15].

Исследованы прочностные характеристики цементной пасты на основе предложенных вяжущих. Формовались образцы эталонных кубиков с уплотнением на виброплощадке в течение 30 с. Размеры кубиков -  $20 \times 20 \times 20$  мм. Образцы твердели в камере нормального твердения 28 суток при влажности  $90 \div 95\%$  и температуре  $20 \div 25^\circ\text{C}$ . Результаты испытаний на сжатие представлены в табл. 3.

---

Таблица 3

Предел прочности шлакощелочного камня

№ пп	Состав	Дозиро вка, г; мл	Н.Г., %	Предел прочности при сжатии, МПа, в возрасте, сут.				
				1	3	7	14	28
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	ТПА Вода	400 115	28,7	-	-	-	-	-
2	ПКМ Вода	400 90	22,5	-	-	0,18	0,30	1,10
3	БСМ Вода	400 95	23,8	-	-	0,60	1,50	2,0
4	НМК Вода	400 97	24,9	-	0,65	1,9	4,0	6,2
5	ЭТФ Вода	400 105	26,1	-	0,2	0,48	1,7	2,6
6	ТПА ПТЦ М 400 Д 0-5 % Вода	380 20 115	25,2	-	-	-	0,15	0,22
7	ПКМ ПТЦ М 400 Д 0-5 % Вода	380 20 98	24,5	-	0,18	0,66	0,7	0,92
8	НМК ПТЦ М 400 Д 0-5 % Вода	381 20 92	23,0	-	20,5	30,3	35,6	39,66
9	ЭТФ ПТЦ М 400 Д 0-5 % Вода	380 20 99	24,75	-	0,29	0,53	1,93	3,10
10	ТПА Вода СЦП 12 %	400 102 48	25,5	-	-	-	-	-
11	ПКМ Вода до СЦП 12 %	400 96 48	24,0	-	0,12	0,38	0,42	1,75
12	БСМ Вода до СЦП 12 %	400 104 48	26,0	-	-	0,31	0,8	1,11
13	НМК Вода СЦП 12 %	400 86 48	21,5	0,2	0,32	0,64	9,8	10,88
14	ЭТФ Вода до СЦП 12 %	400 89 48	22,3	-	-	0,92	1,80	3,6
15	ТПА Силикат натрия 3 % Вода	400 12 108	-	-	-	-	-	-
16	ПКМ Силикат натрия 3 % Вода	400 12 94	23,5	-	-	0,2	0,33	1,21

1	2	3	4	5	6	7	8	9
17	НМК Силикат натрия 3 % Вода	400 12 88	22,1	-	0,15	0,35	0,75	1,26
18	ЭТФ Силикат натрия 3 % Вода	400 12 94	23,5	-	-	0,61	1,10	1,26
19	ТПА Вода NaOH 3 %	400 100 12	-	-	-	-	-	-
20	ПКМ Вода NaOH 3 %	400 100 12	25,0	-	0,18	0,44	0,49	2,0
21	БСМ Вода NaOH 3 %	400 100 12	21,0	-	-	0,35	0,8	1,35
22	НМК Вода NaOH 3 %	100 85 12	21,0	0,34	0,44	0,81	4,2	9,62
23	ЭТФ Вода NaOH 3 %	100 85 12	21,0	-	-	2,3	8,2	14,8
24	ТПА Вода (Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> +NaOH) 8 %	400 8%	26,0	-	-	-	-	-
25	ПКМ Вода (Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> +NaOH) 8 %	400 32	23,0	1,0	4,1	8,8	16,44	18,1
26	НМК Вода (Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> +NaOH) 8 %	400 32	23,0	14,5	18,1	42,5	75,6	83,0
27	ЭТФ Вода (Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> +NaOH) 8 %	400 32	22,1	8,1	15,6	36,6	42,5	65,1

Из данных, приведенных в таблице 3 (составы 1÷5), следует, что активация шлаков водой на ранних сроках твердения не позволяет получить прочный цементный камень. Материал представляет собой густую пасту. И только составы 4 и 5 в возрасте 14 и 28 суток можно рассматривать как камень с прочностью на сжатие 1,7-6,2 МПа, но он не обладает водостойкостью.

Пробуждение гидравлической активности добавкой 5 % портландцемента от массы шлака малоэффективна для составов 6, 7 и 9, но



состав 8 с шлаком НМК характеризуется прочностью на сжатие в возрасте 3 и 28 суток 20,5 МПа и 39,66 МПа соответственно.

Активация шлаков химическими веществами СЦП (составы 10-14, табл. 3), силикатом натрия (составы 15-18, табл. 3) и щелочью NaOH (составы 19-23, табл. 3) также мало эффективна.

Активирование шлаков составов 23 и 24 комплексным вяжущим ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$ ) в количестве 8 % от массы шлака не позволяет получить прочный камень. А шлаки составов 25 и 26 (табл. 3) при комплексном активаторе твердения проявляют гидравлическую через одни сутки, а в 28 суточном возрасте прочность на сжатие составляет 65,1-83,0 МПа.

Сталеплавильные шлаки обладают гораздо более низкой реакционной способностью к гидратации и худшими гидравлическими свойствами по отношению к доменным шлакам. Кроме того, в сталеплавильных шлаках содержится большое количество свободного CaO и периклазов, которые могут вызывать чрезмерное расширение объема в результате гидратации и, следовательно, вызвать нестабильность объема, что приведёт к саморазрушению структуры.

Выполненные исследования позволяют сделать следующие выводы:

1. Шлаки литейных производств обладают низкой гидравлической активностью.

2. Шлаки литейных производств характеризуются невысокой способностью под действием щелочной среды диспергироваться с образованием коллоидных золь.

3. В шлаках доменного и химического производства (НМК и ЭТФ) создаются оптимальные условия (в результате диспергирования шлаковых минералов образуется большое количество реакционных мелкодисперсных фаз) для образования гидратных фаз и гидрокарбоната кальция в результате карбонизации поверхностного слоя. Миграция свободной, не вступившей в

---

реакцию щелочи в поверхностный слой цементного камня при соприкосновении с углекислым газом, содержащимся в воздухе, приводит к поверхностной карбонизации и упрочнению камня.

### Литература

1. Муквич В.П., Королева Г.П., Хлебников В.А., Третьякова Г.А. Устройство оснований при отрицательных температурах //А втомобильные дороги. 1987. № 12. С. 5-6.
2. Курочка П.Н., Гаврилов А.В. Бетоны на комплексном вяжущем и мелком песке // Инженерный вестник Дона, 2013, №1. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2013/1562/](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2013/1562/).
3. Романенко И.И., Петровнина И.Н. Направленное формирование матрицы цементного камня // Дневник науки. 2017. №11 (11). 17 с.
4. Чудинов С.А. Повышение эффективности укрепления глинистых грунтов портландцементом с добавкой полиэлектролита // Актуальные вопросы проектирования автомобильных дорог: сб. науч. тр. 2013. № 4 (63). С. 121-129.
5. Yildirim I.Z., Prezzi M. Chemical, Mineralogical and Morphological Properties of Steel Slag // Advances in Civil Engineering. 2011. Vol. 1. 36 p.
6. Reuter M., Xiao Y., Boin U. Recycling and environmental issues of metallurgical slags and salt fluxes // VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts, The South African Institute of Mining and Metallurgy. Johannesburg, 2004. 27 p.
7. Ребиндер П.А. Физико-химическая механика дисперсных структур. М.: Наука, 1966. С.3-28.
8. Шляхова Е. А., Акопян А.Ф., Акопян В.Ф. Применение метода рентгенофазового анализа для изучения свойств модифицированного

шлакощелочного вяжущего // Инженерный вестник Дона, 2012, №4. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4p2y2012/1395/](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4p2y2012/1395/).

9. Романенко И.И., Петровнина И.Н., Романенко М.И. Модифицирование вяжущего тонкомолотыми компонентами // Дневник науки. 2018. № 2 (14). 10 с.

10. Романенко И.И., Пилясов Б.В. Материал на основе металлургических шлаков для укрепления дорожных оснований // Строительные материалы. 2008. № 12. С. 28-29.

11. Seigneur N., Gauthier A., Bulteel D., Damidot D., Potdevin J.L. Leaching of lead metallurgical slags and pollutant mobility far from equilibrium conditions // Appl Geochem, 2008, v. 23, № 12. URL: [doi.org/10.1016/j.apgeochem.2008.09.009](https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2008.09.009).

12. Saikia N., Cornelis G., Cizer Ö., Vandecasteele C., Gemert D., Balen K., Gerven T. Use of Pb blast furnace slag as a partial substitute for fine aggregate in cement mortar // Journal of Material Cycles and Waste Management: Official Journal of the Japan Society of Material Cycles and Waste Management (JSMCWM) and the Korea Society of Waste Management (KSWM). 2012. № 14(2). pp. 102-112.

13. Piatak N.M., Seal R.R., Hammarstrom J.M. Mineralogical and geochemical controls on the release of trace elements from slag produced by base- and precious-metal smelting at abandoned mine sites // Appl Geochem, 2004, v. 19, № 7. URL: [doi.org/10.1016/j.apgeochem.2004.01.005](https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2004.01.005).

14. Lottermoser B.G. Mobilisation of heavy metals from historical smelting slag dumps, North Queensland, Australia // Mineral Mag. 2002. v. 66. № 4. pp. 475-490.

15. Sarkar G., Siddiqua S., Banik R., Rokonuzzaman M. Prediction of soil type and standard penetration test (SPT) value in Khulna City, Bangladesh using



general regression neural network // Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology. 2015. vol. 48. № 3-4. pp. 190–203.

### References

1. Mukvich V.P., Koroleva G.P. Avtomobil'nye dorogi. 1987. № 12. pp. 5-6.
2. Kurochka P.N., Gavrilov A.V. Inzenernyj vestnik Dona, 2013, №1. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2013/1562/](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2013/1562/).
3. Romanenko I.I., Petrovnina I.N. Dnevnik nauki. 2017. №11 (11). 17 p.
4. Chudinov S.A. Aktual'nye voprosy proektirovaniya avtomobil'nykh dorog: sb. nauch. tr. 2013. № 4 (63). pp. 121-129.
5. Yildirim I.Z., Prezzi M. Advances in Civil Engineering. 2011. Vol. 1. 36 p.
6. Reuter M., Xiao Y., Boin U. VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts. The South African Institute of Mining and Metallurgy. Johannesburg, 2004. 27 p.
7. Rebinder P.A. Fiziko-khimicheskaya mekhanika dispersnykh struktur [Physicochemical mechanics of dispersed structures]. M.: Nauka, 1966. pp. 3-28.
8. Shlyakhova E. A., Akopyan A.F., Akopyan V.F. Inzenernyj vestnik Dona, 2012, №4. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4p2y2012/1395/](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4p2y2012/1395/).
9. Romanenko I.I., Petrovnina I.N., Romanenko M.I. Dnevnik nauki. 2018. № 2 (14). 10 p.
10. Romanenko I.I., Pilyasov B.V. Stroitel'nye materialy. 2008. № 12. pp. 28-29.
11. Seignez N., Gauthier A., Bulteel D., Damidot D., Potdevin J.L. Appl Geochem, 2008, v. 23, № 12. URL: [doi.org/10.1016/j.apgeochem.2008.09.009](https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2008.09.009).
12. Saikia N., Cornelis G., Cizer Ö., Vandecasteele C., Gemert D., Balen K., Gerven T. Journal of Material Cycles and Waste Management: Official Journal of the Japan Society of Material Cycles and Waste Management (JSMCWM) and the Korea Society of Waste Management (KSWM). 2012. № 14(2). pp. 102-112.



13. Piatak N.M., Seal R.R., Hammarstrom J.M. Appl Geochem, 2004, v. 19, № 7. URL: [doi.org/10.1016/j.apgeochem.2004.01.005](https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2004.01.005).
14. Lottermoser B.G. Mineral Mag. 2002. v. 66. № 4. pp. 475-490.
15. Sarkar G., Siddiqua S., Banik R., Rokonzaman M. Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology. 2015. vol. 48. № 3-4. pp. 190–203.