

УДК 666.9

Е.В. ФОМИНА<sup>1</sup>, канд. техн. наук (fomina.katerina@mail.ru),  
 Н.П. КУДЕЯРОВА<sup>1</sup>, канд. техн. наук (kudeyarova@intbel.ru);  
 В.В. ТЮКАВКИНА<sup>2</sup>, канд. техн. наук (vv@chemy.kolasc.net.ru)

<sup>1</sup> Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова (308012, Белгород, ул. Костюкова, 46)

<sup>2</sup> Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук (184209, Мурманская обл., г. Апатиты, Академгородок, 26а)

## Активация гидратации композиционного вяжущего на основе техногенного сырья\*

Исследовано изменение кинетики гидратации силикатной вяжущей смеси, содержащей белитовую фазу шлака, на начальных этапах твердения методом микрокалориметрии. Установлена низкая гидравлическая активность белитовой фазы шлака при естественных условиях гидратации. Степень и условия предварительного гашения извести оказывают существенное влияние на скорость и интенсивность реакции гидратации известково-шлакового вяжущего. Показана целесообразность повышения реакционной активности сырьевой смеси вяжущего за счет предварительной сульфатной активации извести с возможным ускорением процессов гидратации белитовой фазы шлака. В комплексе применение предложенных методов позволит заменить цемент в составе сырьевой смеси газобетонов на сталеплавильный шлак, регулировать процессы гидратации вяжущего для совмещения структурообразования и газовыделения ячеисто-бетонной смеси при создании высокоэффективных строительных материалов.

**Ключевые слова:** сталеплавильный шлак, техногенный отход, композиционное вяжущее, гидратация, автоклав, ячеистый бетон.

E.V. FOMINA<sup>1</sup>, Candidate of Sciences (Engineering) (fomina.katerina@mail.ru),

N.P. KUDEYAROVA<sup>1</sup>, Candidate of Sciences (Engineering) (kudeyarova@intbel.ru);

V.V. TYUKAVKINA<sup>2</sup>, Candidate of Sciences (Engineering) (vv@chemy.kolasc.net.ru)

<sup>1</sup> Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov (46, Kostyukov Street, Belgorod, 308012, Russian Federation)

<sup>2</sup> Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials named after I.V. Tananaev of the Kola Science Center of the Russian Academy of Sciences (26a, «Academic Town», Apatity, 184209, Murmansk region, Russian Federation)

### Activation of Hydration of a Composite Binder on the Basis of Anthropogenic Raw\*

The change in the kinetics of hydration of a silicate binding mix containing the belite phase of slag at the initial stages of hardening with the use of micro-calorimetry method has been studied. The low hydraulic activity of the belite phase of slag under the natural conditions of hydration has been established. The level and conditions of the preliminary lime slaking significantly influence on the velocity and intensity of the hydration reaction of a lime-slag binder. The reasonability of increasing the reaction activity of a raw mix of the binder due to the preliminary sulfate activation of lime with possible acceleration of processes of the hydration of slag belite phase is shown. In the complex, the use of the proposed methods will make it possible to replace the cement in the composition of the raw mix of gas concretes by steel-smelting slag, to regulate the processes of hydration of the binder for combining the structure formation and gas release of cellular concrete mix when developing highly efficient construction materials.

**Keywords:** steel-smelting slag, anthropogenic waste, composite binder, hydration, autoclave, cellular concrete.

В связи с решением проблем рационального использования природных ресурсов при создании безотходных технологий в строительстве широкое распространение получили техногенные отходы различного генезиса [1–3]. Накоплен положительный опыт эффективного использования сталеплавильных шлаков при сокращении доли клинкерной составляющей в составе композиционных вяжущих [4, 5], также при производстве цементного клинкера [6, 7]. Белитовая фаза в составе шлака является реакционно-активным компонентом сырьевой смеси в условиях гидротермального синтеза [8, 9], и поэтому шлак может быть использован при замене цемента в составе сырьевой смеси газобетонов автоклавного твердения. Для создания высокоэффективных ячеистых изделий автоклавного твердения необходимыми условиями являются достижения соответствия скоростей процессов газовыделения и нарастания пластично-вязких свойств вспучивающейся массы. Традиционно максимум газовыделения газобетонной смеси приходится на 15–17 мин [10]. Однако низкая активность белитовой фазы при гидратации вяжущего на начальных этапах твердения является основным фактором замедления гидратации вяжущего, что приводит к формированию некачественной ячеистой структуры сырца. Интенсифи-

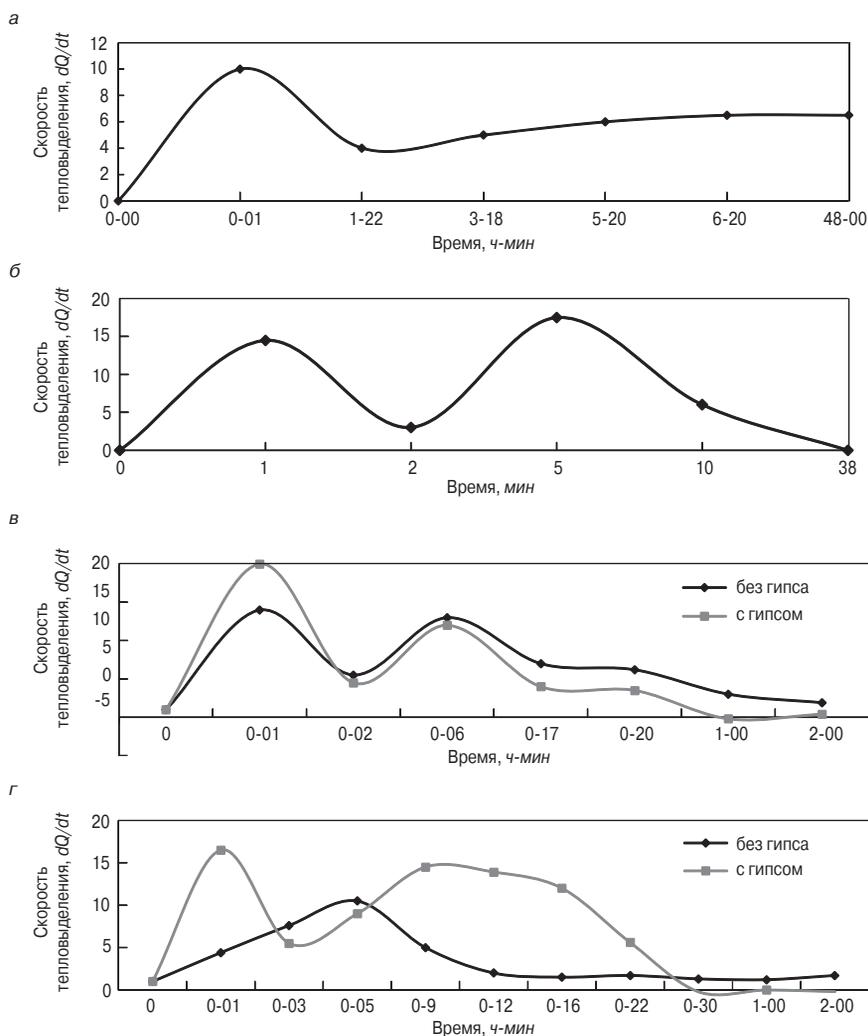
цировать физико-химические процессы гидратации силикатной смеси вяжущего, содержащей белитовую фазу шлака, на начальных этапах твердения возможно за счет сульфатной активации извести. Данный метод основан на предварительном высокотемпературном гашении высокоактивной извести ( $A = 86\%$ ,  $B/I = 0,32-0,64$ ) с добавкой двуводного гипса в количестве от 0,15 мас. %. В этом случае в интервале температуры от 160 до 190°C происходит дегидратация гипса до  $\beta$ -модификации полугидрата, который в насыщенных известковых средах далее не гидратирует, и образуется до 80% высокодисперсных частиц  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  размером до 30 мкм. Введение данных продуктов гашения в составы ячеистых бетонов оказывает положительное влияние на реологические характеристики и фазообразование при гидротермальном твердении вяжущего [11–14].

В работе применяли сталеплавильный шлак Оскольского электрометаллургического комбината (ОЭМК) химического состава (мас. %):  $\text{SiO}_2 - 31,2$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 5,7$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO} - 11,1$ ;  $\text{CaO} - 44$ ;  $\text{MgO} - 8,1$ ; пр. – 2,2; ППП – 0,8.

По результатам рентгенофазового анализа в составе шлака содержится 38% белитовой составляющей (табл. 1).

\* Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках гранта РФФИ № 14-33-50291.

\* The work was executed with the financial support within the frame of the grant of the Russian Foundation for Basic Research (RFBR) № 14-33-50291.



Кинетика тепловыделения: а – шлак; б – известь; в – шлак с неполностью погашенной известью (В/И = 0,32); г – шлак с полностью погашенной известью (В/И = 0,48)

**Таблица 1**

| Наименование  | Содержание компонентов, мас. % |
|---|--------------------------------|
| $\text{Ca}_2\text{SiH}_2\text{O}_5$                           | 20,42                          |
| $\gamma\text{-C}_2\text{S}$                                   | 17,65                          |
| Окерманит ( $2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ ) | 10,13                          |
| Мервинит ( $3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ )  | 8,26                           |
| $\alpha$ -кварц   | 2,4                            |
| Кальцит   | 4,88                           |
| Вюстит (FeO)  | 25,98                          |
| Магнетит ( $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ )           | 10,26                          |

**Таблица 2**

| Значения                  | Потери массы при дегидратации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , % |            |
|---------------------------|--|------------|
|                           | В/И = 0,32   | В/И = 0,48 |
| Теоретическое             | 21,14  | 21,14      |
| Практическое              | 20,66  | 23,08      |
| Степень гидратации CaO, % | 97,74  | 100        |

Одновременное содержание белитовых фаз в гидратной форме  $\text{Ca}_2\text{SiH}_2\text{O}_5$  и продуктов силикатного распада в виде  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  свидетельствует о неравномерном процессе водного охлаждения шлака. В шлаке присутствует магнезионосная фаза: окерманит, мервинит и незначительное количество кварца в виде  $\alpha$ -полиморфной модификации. Содержится оксид железа FeO,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в минералах вюстита и магнетита.

Традиционно в производстве автоклавных ячеистых бетонов с плотностью  $800 \text{ кг/м}^3$  в качестве вяжущего используется смесь извести и портландцемента при соотношении 1:0,8. В работе производили замену портландцемента на сталеплавленный шлак ОЭМК.

Для приготовления вяжущего применяли двуводный гипс Новомосковского месторождения состава (мас. %):  $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – 92,91;  $\text{SO}_3$  – 43,21; ППП – 19,44. Шлак, гипс измельчали до удельной поверхности  $250\text{--}300 \text{ м}^2/\text{кг}$ . Известь измельчали до удельной поверхности не ниже  $400 \text{ м}^2/\text{кг}$ . Активность извести составляла 92,2%, время гашения 3 мин, температура гашения  $95^\circ\text{C}$  (по стандартной методике ГОСТ 22688–77).

Для активации силикатной системы с применением шлака проводили сульфатную активацию извести. Известь предварительно гасили с В/И = 0,32 и В/И = 0,48, температура процесса в этом случае достигала  $190$  и  $160^\circ\text{C}$  соответственно. Теплом от гидратации извести воздействовали на дегидратацию двуводного гипса в полугидрат. Концентрация двуводного гипса в смеси составляла 0,15% от массы извести. В данной работе установлено, что в условиях гашения извести при В/И = 0,32 отмечается незавершенность процесса; степень гидратации CaO составляет 97,74%, остальная часть CaO остается в непрореагированном виде (табл. 2). При В/И = 0,48 увеличивается количество химически-адсорбционной связанной воды в извести и потери массы при дегидратации  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  составили 23,08%, что выше теоретических значений. Степень гидратации зерен CaO в данном случае составляет 100%.

Изучение кинетики гидратации сырьевой смеси вяжущего с применением шлака в условиях сульфатной активации извести проводили на дифференциальном микрокалориметре, где интенсивность и продолжительность на различных стадиях реакции гидратации вяжущего достаточно полно отражается тепловыми эффектами. Калориметрические измерения тепловыделения композиционного вяжущего проводили на

смесях с предварительно не полностью ( $V/I = 0,32$ ) и полностью ( $V/I = 0,48$ ) погашенной известью без добавки гипса и с добавкой двуводного гипса (сульфатная активация).

Установлено, что структурообразование в системе шлак – вода вследствие низкой гидравлической активности белитовой фазы в естественных условиях твердения длилось более 48 ч проведения эксперимента (рисунок, а).

Процесс гидратации извести складывается из двух этапов. Первый – интенсивное тепловыделение, соответствует периоду поверхностной гидратации частиц. Слой гидроксида кальция на поверхности частиц СаО препятствует диффузии воды в глубь зерна, и процесс гидратации замедляется (рисунок, б). Второй этап – увеличение температуры и высокая растворимость оксида кальция, способствует продолжению химической реакции с более интенсивным ростом температуры и разрушением частиц в тонкодисперсный порошок.

Различная интенсивность тепловыделения известково-шлакового вяжущего указывает на изменения формирования гидратных фаз в смеси при гидратации и зависит от предварительных условий гашения извести (рисунок, в, г).

В случае с не полностью погашенной известью ( $V/I = 0,32$ ) на поверхности непрореагировавших зерен СаО начинается химическая реакция с различной скоростью диффузии ионов в зоне реакции  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и выражается двумя экзотермическими скачками в начале процесса (рисунок, в). Третий экзоэффект в интервале 20 мин может быть отнесен к гидратации белитовой составляющей.

О полноте предварительного гашения извести при  $V/I = 0,48$  свидетельствует отсутствие экзоэффекта через 1 мин гидратации известково-шлакового вяжущего (рисунок, г). Максимум экзоэффекта вяжущего приходится на пятую минуту, что связано с медленной гидратацией фаз шлака.

Полуводный гипс, полученный при дегидратации двуводного гипса в процессе гашения извести, более активен, его растворимость примерно в 3,5 раза выше растворимости двуводного, и в совокупности с мелкодисперсными частицами  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  это изменяет скорость тепловыделения при гидратации композиционного вяжущего во всех исследуемых пробах. В начале процесса находящиеся в растворе ионы  $\text{SO}_4^{2-}$  оказывают активизирующее действие на гидратацию композиционного вяжущего с увеличением скорости тепловыделения на % (рисунок, в). Величина первого экзоэффекта, приходящаяся на 1 мин при сульфатной активации в двух случаях гашения извести (рисунок, в, г), соответствует кристаллизации гидратных фаз. После одной минуты гидратации наблюдается резкое уменьшение выделения тепла и последующее наступление индукционного периода. Это объясняется образованием пленок гидроксида кальция и гидросульфосиликатов кальция на поверхности еще негидратированных частиц шлака. Этот механизм проходит с разной скоростью в двух различных случаях (рисунок, в, г). Можно предположить, что второй экзоэффект при гидратации смешанных вяжущих с применением сульфатной активации извести связан с интенсификацией процесса гидратации белитовой фазы шлака. Следует отметить об ускорении скорости тепловыделения начиная с 10-й мин гидратации смеси в случае сульфатной активации извести с  $V/I = 0,48$ , этот процесс носит затяжной характер и полностью заканчивается на 30-й мин гидратации (рисунок, г).

Таким образом, по результатам исследования кинетики тепловыделения оптимальным условиям ги-

дратации вяжущей системы, содержащей белитовую фазу шлака, соответствуют параметры сульфатной активации извести с  $V/I = 0,48$ , где максимум экзоэффекта находится во временном интервале от 9 до 16 мин и полностью заканчивается через 20 мин, что можно объяснить ускорением процессов гидратации белитовой фазы шлака. В комплексе применение предложенных методов позволит регулировать процессы гидратации композиционного вяжущего и заменить цемент в составе сырьевой смеси на техногенный отход.

#### Список литературы

1. Шейченко М.С., Карацупа С.В., Яковлев Е.А., Шаповалов Н.Н., Богусевич В.А., Шадский Е.Е. Обогащение как способ повышения эффективности использования техногенного сырья в качестве компонента композиционных вяжущих // *Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова*. 2014. № 1. С. 16–21.
2. Алфимова Н.И., Шаповалов Н.Н. Материалы автоклавного твердения с использованием техногенного алюмосиликатного сырья // *Фундаментальные исследования*. 2013. № 6. Ч. 3. С. 525–529.
3. Шаповалов Н.А., Загороднюк Л.Х., Тикунова И.В., Шекина А.Ю. Рациональные пути использования сталеплавильных шлаков // *Фундаментальные исследования*. 2013. № 1. С. 439–443.
4. Лесовик В.С., Агеева М.С., Иванов А.В. Гранулированные шлаки в производстве композиционных вяжущих // *Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова*. 2011. № 3. С. 29–32.
5. Шилова И.А. Энергосбережение и повышение качества цементного клинкера с использованием шлако-мелоизвестковой смеси // *Успехи в химии и химической технологии*. 2008. № 7 (87). Т. 22. С. 63–68.
6. Классен В.К., Шилова И.А., Текучева Е.В. Особенности процессов клинкерообразования и гидратации цемента при использовании в качестве сырьевых компонентов сталеплавильных шлаков и частично декарбонизированного мела // *Техника и технология силикатов*. 2007. № 2. С. 2–10.
7. Шилова И.А. Энергосбережение и повышение качества цементного клинкера с использованием шлако-мело-известкового компонента. Дисс... канд. техн. наук. Белгород. 2007. 153 с.
8. Кудеярова Н.П., Гостищева М.А. Гидратационная активность минералов сталеплавильных шлаков в автоклавных условиях // *Строительные материалы*. 2007. № 8. С. 34–35.
9. Гостищева М.А., Кудеярова Н.П. Активизация процессов гидратации белитовой фазы сталеплавильных шлаков в условиях гидротермальной обработки // *Успехи в химии и химической технологии*. 2008. Т. 22. № 7 (87). С. 77–80.
10. Зейфман М.И. Изготовление силикатного кирпича и силикатных ячеистых материалов. М.: Стройиздат, 1990. 184 с.
11. Фомина Е. В., Строкова В.В., Нелюбова В.В., Алтынский Н.И., Бухало А.Б. Регулирование реологических характеристик смеси вяжущего при формировании ячеистой структуры изделий автоклавного твердения // *Строительные материалы*. 2011. № 9. С. 33–35.
12. Фомина Е.В., Строкова В.В., Кудеярова Н.П. Особенности применения предварительно гашеной извести в ячеистых бетонах автоклавного твердения // *Известия вузов. Строительство*. 2013. № 5 (653). С. 29–34.

13. Фомина Е.В., Кудеярова Н.П. Прочность смешанного вяжущего на извести предварительного гашения с добавкой природного гипса // *Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки*. 2006. № 6. С. 17–19.
  14. Fomina E.V., Strokova V.V., Kozhukhova M.I. Effect of Previously Slacked Lime on Properties of Autoclave Composite Binders // *World Applied Sciences Journal*. 2013. Vol. 24. No. 11, pp. 1519–1524.
- References**
1. Sheichenko M.S., Karatsupa S.V., Yakovlev E.A., Shapovalov N.N., Bogusevich V.A., Shadsky E.E. Extraction as method of efficiency enhancement of industrial raw application as component in composite binders. *Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta im. V.G. Shukhova*. 2014. No. 1, pp. 16–21. (In Russian).
  2. Alfimova N.I., Shapovalov N.N. Autoclave materials with using of industrial aluminosilicates. *Fundamental'noe Issledovanie*. 2013. No. 6. Part. 3, pp. 525–529. (In Russian).
  3. Shapovalov N.A., Zagorodnuk L. Kh.Tikunova I.V., Shekina A.Y. Rational ways of application of steelmaking slags. *Fundamental'noe Issledovanie*. 2013. No. 1, pp. 439–443. (In Russian).
  4. Lesovik V.S., Ageeva M.S., Ivanov A.V. Granulated slags in composite binder production. *Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta im. V.G. Shukhova*. 2011. No. 3, pp. 29–32. (In Russian).
  5. Shilova I.A. Energy saving and quality enhancement of cement clinker by using of slag-chalk-lime mixture. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii*. 2008. No. 7 (87). Vol. 22, pp. 63–68. (In Russian).
  6. Klassen V.K., Shilova I.A., Tekucheva E.V. Features of clinker formation processes and cement hydration when using of steelmaking slag and partially decarbonized chalk as raw components. *Tekhnika i tekhnologiya silikatov*. 2007. No. 2, pp. 2–10. (In Russian).
  7. Shilova I.A. Energy saving and quality enhancement of cement clinker by using of slag-chalk-lime component. Cand. Diss. (Engineering). Belgorod. 2007. 153 pp. (In Russian).
  8. Kudeyarova N.P., Gostishcheva M.A. Hydration activity of minerals in steelmaking slags under autoclave treatment. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2007. No. 8, pp. 34–35. (In Russian).
  9. Gostishcheva M.A., Kudeyarova N.P. Activation of hydration process of belite phase in steelmaking slags under hydrothermal treatment. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii*. 2008. Vol. 22. No. 7 (87), pp. 77–80. (In Russian).
  10. Zeifman M.I. Izgotovlenie silikatnogo kirpicha i silikatnykh yacheistykh materialov [Production of silicate brick and silicate cellular materials]. Moscow: Stroyisdat. 1990. 184 pp.
  11. Fomina E.V., Strokova V.V., Altynnik N.I., Bukhalo A.B. Regulation of rheological characteristics of binder when formation of cellular structure of autoclave products. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2011. No. 9, pp. 33–35. (In Russian).
  12. Fomina E.V., Strokova V.V., Kudeyarova N.P. Features of usage of preliminary lime slacking in cellular autoclave concretes. *Izvestiya vuzov. Stroitel'stvo*. 2013. No. 5 (653), pp. 29–34. (In Russian).
  13. Fomina E.V., Kudeyarova N.P. Strength of blended binder based on preliminary slacked lime and rock gypsum. *Izvestiya vuzov. Severo-Kavkazkiy region. Tekhnicheskie nauki*. 2006. No. 6, pp. 17–19. (In Russian).
  14. Fomina E.V., Strokova V.V., Kozhukhova M.I. Effect of Previously Slacked Lime on Properties of Autoclave Composite Binders. *World Applied Sciences Journal*. 2013. Vol. 24. No. 11, pp. 1519–1524.

**НОВОСТИ**

## Sika открыла в России производство поликарбоксилатных эфиров

Компания Sika, мировой лидер по производству материалов для строительной отрасли и транспортного машиностроения, открыла первый в России завод по производству поликарбоксилатных эфиров. Для самой компании этот завод стал уже четвертым в нашей стране.

В торжественной церемонии открытия приняли участие министр строительства и жилищно-коммунального хозяйства Российской Федерации М.А. Мень, директор департамента градостроительной деятельности и архитектуры Минстроя Российской Федерации А.В. Белюченко, министр строительного комплекса Московской области С.А. Пахомов, первый заместитель министра инвестиций и инноваций Московской области В.В. Хромов, глава Sika AG по региону EMEA П. Шулер, региональный менеджер по Восточной Европе и России Sika AG И. Николае, генеральный директор Sika Россия С.Ю. Зюзя и др.

Новое производство будет выпускать ключевое сырье для пластифицирующих добавок в бетон – поликарбоксилатные эфиры. При производстве ПКЭ на данном предприятии будет применяться уникальная технология этерификации, разработанная и запатентованная специалистами концерна Sika. Мощность завода со-

ставляет 12 тыс. т поликарбоксилатных эфиров ежегодно. Предполагается, что этого будет достаточно для производства более чем 50 тыс. т добавок в бетон. Планируемая годовая прибыль завода при максимальной загрузке – порядка 1,5 млрд р.

Выпуск поликарбоксилатов на новом предприятии значительно уменьшит зависимость нашей страны от импорта сырья в таких сегментах рынка, как производство добавок в бетон и интенсификаторов помола цемента. Запуск завода ПКЭ в Лобне позволит компании Sika полностью заместить импорт поликарбоксилатов, а в будущем начать их экспорт в страны ближнего зарубежья.

Особенно следует отметить, что в технологии используется российское сырье (мономеры), отобранное в соответствии со стандартами Sika, что, несомненно, станет еще одним шагом в направлении импортозамещения.

На новом производстве компании Sika используется технология замкнутого цикла, не предусматривающая образования отходов и являющаяся экологически безопасной.

Суммарные инвестиции в разработку и строительство завода составили 200 млн р.

**По материалам компании Sika**