

**Вінниченко В.І., Сопов В.П., Буцький В.О., Костюк Т.О.***Харківський національний університет будівництва та архітектури  
(вул. Сумська, 40, Харків, 61002, Україна; e-mail: vsopov@ukr.net)***Брайцев Д.***Компанія «AUMUND Fördertechnik GmbH»  
(Saalhoffer Str. 17, 47495 Rheinberg, Німеччина)*

## **АКТИВАЦІЯ ШЛАКОВИХ СУМІШЕЙ ШЛЯХОМ ДОДАВАННЯ ДО СКЛАДУ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТУ І ФОСФОГІПСУ**

Розглянуто питання актуальності використання вторинних ресурсів та відходів виробництва у будівельній галузі з урахуванням прогресуючого зростання цін на природні сировинні та енергетичні ресурси. Проаналізовано склад та походження доменних гранульованих шлаків з метою висвітлення переваг для застосування у якості в'язучого, оскільки вони мають найбільшу гідравлічну активність. Показано основні переваги використання шлакових в'язучих у будівництві. Представлені результати експериментальних досліджень активованих фосфогіпсом та портландцементом шлакових складів для оцінки можливості виробництва сухих будівельних сумішей при виробництві дрібноштучних виробів методом напівсухого пресування.

**Ключові слова.** Шлак, фосфогіпс, портландцемент, міцність при стиску, пресування.

**Вступ.** Доменні шлаки є продуктами взаємодії флюсів (карбонатів кальцію і магнію) з порожньою породою залізної руди і золою коксу. Їх хімічний склад і структура змінюються в залежності від складу порожньої породи, виду металу, що виплавляється, особливостей металургійного процесу, умов охолодження та ін. [1]. У загальному випадку основні шлакові стекла мають велику гідравлічну активність, ніж кислі.

Залежно від способу охолодження доменні шлаки бувають гранульовані і відвальні. Сутність грануляції полягає в різкому охолодженні шлакових розплавів водою, парою або повітрям і освіту в результаті цього склоподібних зерен розміром до 10 мм. Застосовують два способи грануляції: мокрий і напівсухий. Однак шлаки мокрої грануляції мають високу вологість (10 ... 30%), що призводить до змерзання їх в зимовий час, підвищення вартості транспортування, викликає необхідність значних витрат тепла на їх сушку. Більш ефективна напівсуха грануляція, заснована на комбінованому охолодженні шлаків: спочатку водою, а потім повітрям. Кінцева вологість гранульованого шлаку при цьому досягає 4...7%.

У портландцемент з мінеральними добавками при подрібненні клінкеру допустимо введення до 20% доменного шлаку. При цьому практично без зміни активності цементу витрата клінкеру знижується на 14...16%, а витрата палива зменшується на

17...18%. У порівнянні з бездобавочним цементом спостерігається деяке зниження міцності на стиск і вигин в ранній термін твердіння, збільшується усадка і підвищується водовіддача. Корозійна стійкість портландцементу з добавкою шлаку вище на 5...10%, ніж для бездобавочного цементу, як при нормальній твердінні, так і після обробки їх.

Шлакопортландцемент є одним найбільш ефективних видів в'язучих, так як при його виробництві значна частина клінкеру замінюється більш дешевим гранульованим шлаком (21 ... 80%). При використанні доменних шлаків для виробництва шлакопортландцементу паливно-енергетичні витрати на одиницю продукції знижуються в 1,5 ... 2 рази, а собівартість - на 25 ... 30%. Наприклад, при виробництві шлакопортландцементу марки М400 витрата палива в середньому на 36% нижче, ніж при виробництві бездобавочного портландцементу тієї ж марки. Витрата електроенергії скорочується на 12%, а витрати на утримання та експлуатацію обладнання - на 10 ... 15%.

Шлаковий щебінь застосовується не тільки як заповнювач цементних бетонів, але також в дорожньому будівництві для зміцнення підстав і пристрої асфальтобетонних покриттів [2, 3]. Дорожні підстави з відвальних шлаків почали влаштовувати на сході України у 1929-1930 рр. [4].

Застосовуючи звичайні або шлакові в'язучі в поєднанні зі шлаковими наповнювачами, можна отримати важкі бетони всіх класів по міцності на стиск. При цьому для пропарених бетонів досягається міцність 10 ... 30 МПа, а для бетонів автоклавного твердіння - 30 ... 60 МПа. Заміна у важких бетонах крупний заповнювач із щільних гірських порід шлаковим щебенем, отриманим дробленням щільних металургійних шлаків, практично не знижує, а іноді трохи підвищує міцність бетону за рахунок їх більш розвиненою і активною поверхні.

Бетони на шлаковому щебні мають більш високу міцність при розтягуванні і вигині, ніж на гранітному. У будівництві накопичений позитивний досвід застосування важких і легких дрібнозернистих шлакових бетонів. У ролі в'язучого використовують безклінкерні шлакові в'язучі та шлакопортландцемент, а наповнювачами використовують шлаковий пісок і гранульований шлак.

Характерними особливостями дрібнозернистих бетонів на безклінкерних шлакових в'язучих є наступні: порівняно висока міцність на осьовий розтяг (0,09 ... 0,12 R<sub>ст</sub>) і розтяг при згині (0,15 ... 0,3 R<sub>ст</sub>); велика деформативність, ніж у звичайних важких бетонів. Шлакові цементы та наповнювачі широко застосовують для виробництва легких бетонів із середньою щільністю 1200 ... 1600 кг / м<sup>3</sup> і міцністю на стиск 5 ... 25 МПа. Для легких шлакових бетонів характерні загальні властивості, притаманні легких бетонів.

У Київському університеті будівництва і архітектури [5] розроблена технологія важких і легких, в тому числі пористих, шлаколузних бетонів. Цей напрямок роботи продовжує інтенсивно розвиватися [6-10]. При твердінні таких бетонів лугу взаємодіють не тільки зі шлаком, а й з наповнювачами, в першу чергу, з глинистими і пилоподібними частинками, утворюючи нерозчинні лужні гідроалюмосілікати - аналоги природних цеолітів [11-12], що сприяють ущільненню і підвищенню міцності матеріалу.

Для виробів з шлаколузних бетонів характерна підвищена корозійна стійкість,

так як в продуктах їх твердіння немає високоосновних гідроалюмінатів кальцію, що викликають сульфатну корозію цементів, а також відсутня вільна вапно, вилуговування якої призводить до руйнування цементного каменю в м'яких водах [13-14]. Внаслідок цього по стійкості в середовищі з низькою гідрокарбонатної жорсткістю, мінералізованих сульфатних і магнезійних водах.

Шлаколузні бетони перевершують бетони не тільки на портландцементі, а й на сульфатостійкому цементі. Крім того, вони є стійкими проти дії бензину та інших нафтопродуктів, концентрованого аміаку, розчинів цукру і слабких розчинів органічних кислот; відрізняються також високою біостійкістю.

З урахуванням прогресуючого зростання цін на природні сировинні та енергетичні ресурси завдання зниження енергоємності та ресурсоємності промислової продукції шляхом використання промислових відходів, в тому числі і шлаків, є актуальною.

**Матеріали і методи досліджень.** Експерименти проводилися з суміші 50/50% ДГ (доменний гранульований) / ДГм (доменний гранульований молотий) з додаванням фосфогіпсу від 2,5%, 10%, 20%, з добавкою цементу ШПЦ III / А-400 10% і відповідного додавання води для нормального напівсухого формування на лабораторному гідравлічному пресі (рис.1) вологість суміші складала 10-12%.

Також були для порівняння сформовані контрольні серії зразків: без додавання ФГ (фосфогіпсу), але з додавання цементу і зовсім без додавання фосфогіпсу та цементу. Формування зразків також проводилося на лабораторному гідравлічному пресі за допомогою прес-форми (рис. 2).

Через присутність в немолотих шлаках: доменному гранульованому та відвальному (В) великих частинок, що входять до складу кожної з сумішей, вищезазначений компонент був просіяний через сито №5. Склади сумішей наведені в табл.1. Фото відформованих зразків представлені на рис 3.



Рис.1. Прес для формування зразків способом напівсухого пресування



Рис.2. Прес-форма для формування зразків способом напівсухого пресування

Таблиця 1 –Склади сумішей для попередніх пошукових експериментів

Вміст компонентів \ Вміст ФГ, %	%	г	%	г	%	г	%	г	%	г
		2,37	25	9,5	100	18,9	200	0	0	0
Шлак ДГ (О)	41,4	437,5	37,9	400	33,1	350	42,6	450	47,3	500
Шлак ДГм (Ом)	41,4	437,5	37,9	400	33,1	350	42,6	450	47,3	500
Цемент М400	9,5	100	9,5	100	9,5	100	9,5	100	0	0
+Вода	5,3	56	5,3	56	5,3	56	5,3	56	5,3	56
Разом:	100	1056	100	1056	100	1056	100	1056	100	1056



Рис. 3. Фотографія відформованих на пресі зразків

Оцінка міцності зразків на стиск проводилася на тому ж лабораторному гідравлічному пресі методом стискання. Перша оцінка проводилася після 7 діб нормального твердіння у вологих умовах. Найміцніший зразок показав міцність 42 од. манометра лабораторного гідравлічного преса, що відповідає міцності на стиск - 350 МПа (орієнтовно цегла марки 300). Результати вимірювань щільності і міцності зразків представлені у табл.2.

Друга оцінка проводилася через 28 діб нормального твердіння у вологих умовах. Найміцніший зразок показав міцність

44 од. манометра лабораторного гідравлічного преса, що відповідає міцності на стиск - 38,0 МПа (орієнтовно цегла марки 350). Результати вимірювань густини і міцності при стиску зразків представлені в табл.3.

**Обговорення результатів.** Аналіз результатів при додаванні цементу в суміш шлаків з фосфогіпсом показав, що цемент значно впливає на показники якості, а саме підвищує міцність на стиск зразків в 1,5 ... 2 рази (з 20 до 33МПа і з 11 до 22МПа). Разом з тим достатньо високу міцність показують зразки з цементом без додавання ФГ - 33,6МПа.

Додавання у суміш шлаків фосфогіпсу у кількості 20% призводить до падіння міцності пресованих зразків у 1,5 рази, тобто до 22Мпа, що цілком достатньо для отримання пресованих виробів, наприклад, цегли.

Таблиця 2 – Результати вимірювань густини і міцності зразків на 7 добу твердіння у нормальних умовах.

Вміст ФГ	№ зразка	Висота, мм	Маса, г	Міцність одного, МПа	Міцність середня, МПа	Густина, г/см <sup>3</sup>
2,5%	12	26	130	42	33,6	2,000
10%	22	26	128	29	23,2	1,969
20%	32	26	126	28	22,4	1,938
0%+10%Ц	42	25,5	130	32	25,6	2,039
0%+0%Ц	52	25,5	122	3	2,4	1,914

Таблиця 3 – Результати вимірювань густини і міцності зразків на 28 добу твердіння у нормальних умовах.

Вміст ФГ	№ зразка	Висота, мм	Маса, г	Міцність одного, МПа	Міцність середня, МПа	Густина, г/см
2,5%	13	25,5	136	43	34,4	2,1
	15	26	138	40	32	2,1
<b>Середнє</b>		25,8	137	41,5	<b>33</b>	2,1
10%	23	25,5	134	34	27,2	2,1
	25	26	136	30	24	2,1
<b>Середнє</b>		25,8	135	32	<b>26</b>	2,1
20%	33	26	136	30	24	2,1
	35	26	134	26	20,8	2,1
<b>Середнє</b>		26	135	28	<b>22</b>	2,1
0%+10%Ц	43	25	134	39	31,2	2,1
	44	25,5	136	42	33,6	2,2
	45	25,5	138	45	36	2,2
<b>Середнє</b>		25,3	136	42	<b>33,6</b>	2,5
0%+0%Ц	53	25,5	134	39	31,2	2,1
	55	25,5	134	35	28	2,1
<b>Середнє</b>		25,5	134	37	<b>29,6</b>	2,10

Цікаві результати показали зразки, що складаються з суміші тільки шлаків - без додавання цементу і фосфогіпсу. На 7-му добу вони мали міцність 2,4 МПа, тоді як на 28-му – 30 МПа!. Ці показники скоріше за все свідчать про говорить про високу гідравлічну активність доменного шлаку.

**Висновки.** З метою використання залишків виробництва та економії енергоресурсів можливе використання сухих будівельних сумішей зі шлаків доменних гранульованих мелених та шлаків відвальних для виробництва дрібноштучних виробів засобом напівсухого пресування. Отримані вироби можуть досягати міцності 30 МПа.

Додавання у суміш шлаків фосфогіпсу у малій кількості -2,5% дозволяє підвищити міцність зразків у ранньому віці у 1,5 рази.

Додавання у суміш шлаків портландцементу дозволяє підвищити міцність зразків на 15% як у ранньому віці так і на 28-му добу твердіння.

**ЛИТЕРАТУРА:**

1. Шлакощелочные и щелочно-щелочноземельные гидравлические вяжущие и бетоны / Под ред. Глуховского В.Д. Киев: Вища школа, 1979. -232 с.
2. Rakhimova, N.R. Compositional slag-alkaline bindings / N.R. Rakhimova, R.Z. Rakhimov // 16. Internationale Baustofftagung, Tagungsbericht, Band 1, Weimar. 2006. - P. 1171-1176.

3. Мчедлов-Петросян, О.П. Особенности технологии бетона и управляемого структурообразования. М., 1977. - С.220-226.
4. ДСТУ Б В.2.7-35-95. Щебінь, пісок та щебеневопіщана суміш з доменних та сталеплавильних шлаків для загальнобудівельних робіт.
5. Основания из активных шлаков доменных отвалов. [Электронный ресурс]. Режим доступа: [/http://stroy-spravka.ru/article/osnovaniya-iz-aktivnykh-shlakov-domennykh-otvalov](http://stroy-spravka.ru/article/osnovaniya-iz-aktivnykh-shlakov-domennykh-otvalov).
6. Пушкарева, Е.К. Жаростойкие материалы на основе щелочных вяжущих систем: автореф. дис. ... докт. техн. наук / Е.К. Пушкарева. К., 1995. -40с.
7. Глуховский, В.Д. Исследование и внедрение в производство шлакощелочных вяжущих, бетонов и конструкций на их основе / В.Д. Глуховский, Г.С. Ростовская Г.С. Киев: Общ. «Знание», 1989. - 180с.
8. Shi, C. Alkali-activated Cements and Concretes / C. Shi, P.V. Krivenko, D. Roy. London, NY: Taylor and Francis Group, 2006. - 376 p.
9. Кривенко, П.В. Физико-химические основы долговечности шлакощелочного камня / П.В. Кривенко //Цемент. 1990. - №11. - С.2 - 5.
10. Рунова, Р.Ф. Перспективные направления использования контактно-конденсационных вяжущих / Р.Ф.Рунова, С.Е.Максунов // Цемент. - 1990. №6. - С.8-10.
11. Rakhimova, N.R. Properties and microstructural characteristics of alkali-activated slag-blended cements / N.R. Rakhimova, // Romanian Journal of Materials 2015, 45 (2), P. 105 – 116.
12. Puertas, F. Pore solution in alkali-activated slag cement pastes. Relation to the composition and structure of calcium silicate hydrate / F.Puertas, A.Fernandez-Jimenez, M.T. Blanco-Varela // Cement and Concrete Research 34. -2004. -P.139-148.
13. Wang, S.D. Alkali-activated slag cement and concrete: a review of properties and problems / S.D.Wang, X.C.Pu, K.L.Scrivener, P.L.Pratt // Adv. Cem. Res 7 (27). 1995. - P.93-102.
14. Дворкин Л.И., Пашков И.А. «Строительные материалы из отходов промышленности». Киев, «Вища школа», 1989.

**Винниченко В.И., Сопов В.П, Буцкий В.А., Костюк Т.А., Брайцев Д. АКТИВАЦИЯ ШЛАКОВЫХ СМЕСЕЙ ПУТЕМ ДОБАВЛЕНИЯ В СОСТАВ ПОРТЛАНЦЕМЕНТА И ФОСФОГИПСА.** Рассмотрены вопросы актуальности использования вторичных ресурсов и отходов производства в строительной отрасли с учетом прогрессирующего роста цен на природные сырьевые и энергетические ресурсы. Проанализирован состав и происхождение доменных гранулированных шлаков с целью освещения преимуществ для применения в качестве вяжущего, поскольку они имеют наибольшую гидравлическую активность. Показаны основные преимущества использования шлаковых вяжущих в строительстве. Представлены результаты экспериментальных исследований получения шлаковых смесей, активированных фосфогипсом и портландцементом, для оценки возможности производства сухих строительных смесей при производстве мелкоштучных изделий методом полусухого прессования.

**Ключевые слова:** шлак, фосфогипс, портландцемент, прочность при сжатии, прессование.

**Vinnichenko V.I., Sopov V.P., Butskyy V.O., Kostyuk T.O., Braitsev D. ACTIVATION SLAG MIXTURE BY ADDING TO THE PORTLAND CEMENT AND PHOSPHOGYPSUM COMPOSITION.** The questions of urgency of using secondary resources and production wastes in the construction industry with consideration of the progressive growth of prices for natural raw materials and energy resources are considered. The composition and origin of blast granular slags are analyzed to illuminate the advantages of using as a binder as they have the highest hydraulic activity. The main advantages of using slag binders in the construction are shown. The results of experimental studies on the production of slag mixtures activated by phosphogypsum and Portland cement are presented, for the estimation of the possibility of production of dry building mixtures for the production of small-piece products by the method of semi-dry pressing

**Keywords:** slag, phosphogypsum, portland cement, compression strength, compression.