

Министерство образования и науки РФ  
Южно-Уральский государственный университет (НИУ)  
Институт «Архитектурно-строительный»  
Кафедра «Строительные материалы и изделия»

ВКР ПРОВЕРЕНА

Рецензент

/И.В.Антонов/

«    »

2018 г.

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

И. о. зав. кафедрой

/Б.Я. Трофимов/

«    »

2018 г.

**Пояснительная записка к ВКР**

**08.04.01.2018.272.00.00.ПЗ**

**Шлакощелочное вяжущее на основе шлаков алюминиотермической выплавки  
ферротитана и металлического хрома.**

Руководитель ВКР

/В.А.Абызов/

«    »

2018 г.

Автор ВКР

студент группы АС – 269

/М.В.Леонтьев/

«    »

2018 г.

Нормоконтролёр

/ В.А.Абызов /

«    »

2018 г.

Челябинск  
2018

## АННОТАЦИЯ

Леонтьев М.В. Разработка шлакощелочного  
вяжущего на основе шлаков  
алюминотермической выплавки ферротитана и  
металлического хрома. – Челябинск: ЮУрГУ,  
Строительные материалы и изделия, 2018, 121 с.,  
12 иллюстраций, 20 таблиц.

Библиографический список – 12 наименования.

В выпускной квалификационной работе представлен комплекс исследований, направленных на получение шлакощелочного вяжущего на основе шлаков алюминотермической выплавки ферротитана и металлического хрома. Разработан способ создания шлакощелочных бетонов на основе шлаков ферротитана. Проведен литературный обзор и предварительный эксперимент, по результатам которых был выбран режим тепловой обработки. Подобраны оптимальные дозировки гидроксида калия, позволяющие получить жаростойкие бетоны, не уступающие по своим физико-механическим свойствам существующим огнеупорным бетонам.

					<b>08.04.01.2018.272.00.00.ПЗ</b>			
<i>Изм</i>	<i>Дата</i>	<i>№ докум.</i>		<i>Дата</i>				
<i>Разраб.</i>		<i>Леонтьев М.В.</i>			<i>Разработка Шлакощелочного вяжущего на основе шлаков алюминотермической выплавки ферротитана и металлического хрома.</i>	<i>Литера</i>		
<i>Проверил</i>				<i>ДР</i>		<i>4</i>	<i>65</i>	
<i>Н.контр.</i>		<i>Абызов В.А.</i>				<i>ЮУрГУ Кафедра «Строительные материалы и изделия»</i>		
<i>Утв.</i>		<i>Трофимов Б.Я.</i>						

## ОГЛАВЛЕНИЕ

### ВВЕДЕНИЕ

#### 1. ЖАРОСТОЙКИЕ БЕТОНЫ НА ШЛАКОЩЕЛОЧНОМ ВЯЖУЩЕМ, ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ

1.1 Жаростойкие бетоны, основные виды и история изучения.....	10
1.2 Портландцемент.....	14.
1.3 Бетон на жидком стекле с кремнефтористым натрием.....	20
1.4 Бетоны на глиноземистых цементах.....	24
1.5 Высокоглиноземистый бетон.....	25
1.6 Жаростойкий бетон на шлакощелочном вяжущем.....	27
1.7 Ферросплавные алюминотермические шлаки.....	33
1.8 Твердение шлакощелочного вяжущего.....	37
1.9 Цель и задачи.....	40

#### 2. МЕТОДОЛОГИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Исходные материалы и их характеристика.....	43
2.2 Методы проведения исследований.....	47

#### 3. ШЛАКОЩЕЛОЧНОЕ ВЯЖУЩЕЕ НА ОСНОВЕ ШЛАКОВ АЛЮМИНОТЕРМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

2.3 Шлак ферротитана.....	49
2.4 Шлак металлического хрома.....	52

#### 4. ЖАРОСТОЙКИЕ БЕТОНЫ НА ОСНОВЕ ШЛАКОВ ФЕРРОТИТАНА И ХРОМА МЕТАЛЛИЧЕСКОГО

4.1 Жаростойкие бетоны на основе шлака ферротитана .....	55
4.2 Жаростойкие бетоны на основе шлака металлического хрома..	62

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в строительстве наблюдается тенденция к снижению материало- и энергоемкости изделий, расширению минерально-сырьевой базы, созданию принципиально новых строительных материалов, главным образом в связи с расширением объемов строительства. Портландцемент по технико-экономическим факторам - имеет почти неограниченную сырьевую базу, хорошо освоенную технологию процесса, соответствия необходимому уровню свойств и долговечности - является самым распространенным строительным вяжущим. Но производство портландцемента по технологии обжига достаточно энергоемкое и сопровождается большими выбросами  $\text{CO}_2$ , что отрицательно сказывается на экологической ситуации в мире. Поэтому создание вяжущих не требующих обжига и строительных материалов на их основе остается актуальной задачей для современного строительства.

В настоящее время показаны хорошие технологические и эксплуатационные свойства шлакощелочных вяжущих и бетонов. Высокая активность соединений щелочных металлов, дает возможность получить быстротвердеющие, высокопрочные вяжущие. Наличие щелочей интенсифицирует разрушение и гидролитическое растворение шлакового стекла, образование щелочных гидроалюмосиликатов и создание среды, способствующей образованию и высокой устойчивости низкоосновных кальциевых гидросиликатов. Малая растворимость новообразований, стабильность структуры во времени являются решающими условиями долговечности шлакощелочного камня. Использование щелочесодержащих отходов позволяет получать значительные объемы шлакощелочных вяжущих.[1]

Наиболее изученными являются шлакощелочные вяжущие на основе доменных, сталеплавильных и других шлаков черной и цветной металлургии.

В то же время, вопросы взаимодействия шлаков алюминотермического производства с щелочным затворителем практически не изучены. Высокие огнеупорные свойства шлака ферротитана, опыт его применения в жаростойких бетонах позволяют предположить, что вяжущее на его основе будет представлять интерес для получения жаростойких и огнеупорных бетонов.

Развитие производства таких вяжущих и строительных материалов на их основе — актуальная задача в условиях современных мировых тенденций, направленных на производство и применение композиционных разновидностей вяжущих веществ и материалов с наполнителями из местного природного и техногенного минерального сырья. Важно, что это не природное невозобновляемое сырьё, а крупнотоннажные отходы существующих производств. ОАО «Ключевский завод ферросплавов» производит около 30 видов сплавов таких как ферротитан, хром металлический, феррохром, феррониобий, ферросиликоцирконий, ферровольфрама и др., часть из которых вместе со шлаком попадает на отвал. В настоящее время в отвалах находится более одного миллиона тонн шлака. Удельные капиталовложения на производство шлакощелочных вяжущих в 2-3 раза меньше, чем при производстве портландцемента, так как отсутствуют фондо-, капитало- и материалоемкие технологические операции: не нужны разработка месторождений, подготовка сырья, дробление, обжиг и др.

Таким образом, разработки в области шлакощелочных вяжущих являются достаточно старыми и уже давно развиваться, поэтому их применение в производстве шлакощелочных бетонов является перспективным и целесообразным.

## 1. ЖАРСТОЙКИЕ БЕТОНЫ НА ШЛАКОЩЕЛОЧНОМ ВЯЖУЩЕМ, ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ

## 1.1 Жаростойкие бетоны, основные виды и история изучения

Жаростойкий бетон способен сохранять свои физико-химические и эксплуатационные свойства при длительном воздействии на него высоких температур в заданных параметрах.

Согласно ГОСТ 20910-90, в зависимости от класса жаростойкого бетона, предельно допустимая температура применения колеблется от 300 до 1800 °С. Тогда как обычный бетон выдерживает кратковременное повышение температуры до 200 °С, при 200-250 °С прочность снижается на 20-25%, а при температурах свыше 250 °С появляются трещины, ухудшается сцепление с арматурой и бетон разрушается.

Жаростойкий бетон применяется не только в промышленном производстве мелкоштучных изделий, но и в строительстве фундаментов доменных печей, тепловых агрегатов, в возведении печей для обжига кирпича, в черной и цветной металлургии. В частном строительстве его используют при возведении отопительных печей, каминов, печей и дымоходов.

В зависимости от условий применения, для жаростойкого бетона используют различные вяжущие: портландцемент, шлакопортландцемент, быстротвердеющий портландцемент, глиноземистый цемент и жидкое стекло, шлакощелочные, жидкостекольные (натриевое жидкое стекло, молотая силикат-глыба) и фосфатные вяжущие.

Жаростойкий бетон имеет ряд преимуществ перед обычными огнеупорами, он не требует предварительного обжига, который нужен для обычных огнеупоров, снижается стоимость строительства тепловых агрегатов, и появляется возможность использования отходов шлака и бывших огнеупоров. Ускоряется процесс возведения тепловых агрегатов, сокращается длительность ремонтных работ.

Важными показателями качества жаростойкого бетона являются:

1) Термостойкость - способность материала выдерживать без разрушений определенное количество резких колебаний температуры

(воздушные теплосмены при 800°С для ячеистых жаростойких бетонов, водные теплосмены – для тяжелых бетонов). Сущность метода заключается в нагревании образца от 20°С градусов до предельно допустимой температуры применения этого образца для бетонов И3-И7 и от 20°С до 800°С для бетонов И8-И18. Для бетонов плотностью выше 1500 кг/м<sup>3</sup> термостойкость определяют в водных теплосменах, образцы помещают в печь, разогретую до расчетной температуры, как только температура в печи выровняется, образцы остаются в ней 40 минут, после чего их помещают в ванну комнатной температуры, где они охлаждаются 5 минут, далее их вытаскивают и выдерживают на воздухе в течении 10 минут.

Теплосмена считается законченной.

Для бетонов со средней плотностью меньше 1500 кг/м<sup>3</sup> и ячеистой структуры термическую стойкость определяют в воздушных теплосменах. В печь нагретую до расчетной температуры помещают образцы, дожидаясь выравнивания температуры и ожидают 1 час. После охлаждают струей воздуха в течении 20 минут. Теплосмена считается законченная. Теплосмены повторяются пока бетон не будет разрушен или не потеряет 20% массы, количество пройденных теплосмен считается термостойкостью бетона.[2]

2) Предельно допустимая температура применения – максимальная температура, за пределами которой данный продукт не может быть использован (определяется по температуре деформации под нагрузкой 0,2 МПа).

3) Прочность на сжатие – способность твердого тела сопротивляться разрушению при приложении к нему внешней силы при сжатии.

4) Средняя плотность – масса единицы объема материала в естественном состоянии, с пустотами и порами.

5) Усадка – уменьшение объема материала при его переходе из жидкого состояния в твердое (различают усадку после сушки и огневую усадку).

Суть метода в том чтобы зафиксировать изменения размера образца после нагрева до предельно допустимой температуры применения бетона для классов И3-И12 и до температуры эксплуатации для И13-И18.

После твердения образцы измеряют индикатором часового типа, затем происходит термообработка: подъем до  $(105 \pm 5)$  °С со скоростью 50 °С/ч, выдержка при  $(105 \pm 5)$  °С 48 ч и охлаждение до температуры воздуха в помещении. После сушки образцы нагревают до температуры эксплуатации. Скорость подъема температуры - 150 °С/ч, время выдержки - 4 ч.

После нагревания и охлаждения образцы осматривают и измеряют.

Усадку  $\xi$ , %, вычисляют по формуле (1):

$$\xi = \frac{l_2 - l_1}{l_1} * 100 \quad (1)$$

где  $l_1$  - среднее значение размера образца после твердения, мм;

$l_2$  - среднее значение размера образца после нагревания, мм. [2]

Основной вклад в исследования жаростойких бетонов в нашей стране внесли К. Д. Некрасов и его школа в НИИЖБе, а также ряд других ученых.

В 1940 гг. наблюдалась огромная нехватка огнеупорных материалов и началось развитие и исследование жаростойких бетонов и конструкций в НИИЖБ под руководством К. Д. Некрасовым.

В результате были изучены бетоны на портландцементе с различными тонкомолотыми добавками (шамот, зола-унос, различные доменные шлаки) с температурой применения от 300 до 500 °С. При дальнейших исследованиях удалось установить, что в зависимости от тонкомолотых добавок и заполнителей, температуру применения бетона на портландцементе можно повысить до 1200 °С.

В это же время изучались жаростойкие бетоны на глиноземистом цементе. Отличием бетона на глиноземистом цементе от бетона на портландцементе является стойкость к более высоким температурам,



вследствие частичной дегидратации, достигаемой при нагреве до 1200-1300 °С.

Позже появилась потребность в жаростойких бетонах, стойких к агрессивным средам. Начались исследования бетона на жидком стекле, отличающемся меньшим снижением прочности при нагреве по сравнению с цементным. Температура их применения на шамотном заполнителе составляет 1200-1300 °С, а на магнезитовом – 1400 °С.

Отвердитель предназначен для физико-химического отверждения жидкого стекла и как следствие всей смеси. Первым процессом при добавлении порошкового отвердителя в жидкое стекло или в смеси на его основе является физическая адсорбция водного растворителя на частицах порошка отвердителя. В результате повышается вязкость раствора жидкого стекла в зависимости от количества введенного отвердителя.

Вторым процессом является химическое воздействие отвердителя на жидкое стекло, в результате которого смеси на его основе из жидкоподвижного состояния переходит в твердое, скоагулированное состояние, процесс схватывания жидкого стекла, при котором в результате химического ионного обмена вещества отвердителя с коллоидными частицами раствора жидкого стекла происходит массовое выделение из раствора (коагулирование) твердой фазы в виде скоагулированных частиц кремнезема. При этом скоагулированная система имеет малую прочность и легко разрушается при механическом воздействии.

После этого протекает третий период процесса взаимодействия, который заключается в образовании в скоагулированной системе гидросиликатов натрия в натриевом жидком стекле или силикатов калия в калиевом жидком стекле. В результате этого скоагулированная система приобретет высокую прочность и гидростойкость.

Марки отвердителей различаются по активности воздействия на скорость отверждения жидкого стекла в виде следующих марок: ПОБД – порошковый отвердитель быстрого действия; ПОСД – порошковый

отвердитель среднего действия; ПОМД- порошок отвердитель медленного действия.

Таблица 1 - Технические нормы порошковых отвердителей

Параметры	Марки отвердителя			Методы определения
	ПОБТ	ПОСД	ПОМД	
Цвет	светлый	серый	серый	Визуально
Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	1,1-1,3	1,3-1,25	1,3-1,35	Взвешиванием
Максимальный размер частиц, мкм	40-60	50-80	80-90	Ситовой анализ гост 8736-87
Время до начала схватывания, мин.	3-15	15-20	20-35	По игле ВИКА Гост 310.3.86
Время до полного схватывания, мин.	15	20-40	40-80	По игле ВИКА Гост 310.3.86
Прочность после полного схватывания, Мпа	0,4	0,8	1,2-1,5	На приборе сжатия Гост 310.4.81

Бетоны на высокоглиноземистом цементе после нагрева до 800 °С теряют прочность до 50% от первоначальной прочности, но обладают малым коэффициентом термического расширения и способны выдерживать температуру до 1700 °С. Применение данных бетонов позволило повысить температуры применения, однако высокоглиноземистый цемент – одно из самых дорогостоящих вяжущих веществ.

Рассмотрим некоторые заполнители для огнеупорных бетонов:

Кремнеземистый (кварцевое стекло), алюмосиликатный (шамотный, мулитокремнеземистый, муллитовый, муллитокорундовый), глиноземистый (с оксидом алюминия), высокоглиноземистый (с оксидом алюминия), магнезиальноизвестковый, магнезиально-силикатный (форстеритовый, дунит обожжённый), магнезиальношпинелидный (периклазохромитовый), цирконистый (с диоксидом циркония и гафния). Различие жаростойких бетонов от огнеупоров в том что огнеупорные бетоны способны длительное время сохранять свои физико-химические свойства, а жаростойкие не только сохранять но и работать в жарких средах.

В 1960-е г.г. широко изучались жаростойкие бетоны на магнезиальном вяжущем. Эти бетоны получали затворением периклазового цемента и магнезитового или хромитового заполнителя раствором сернокислого магния. При достижении температур 1650-1750 °С периклазовый цемент спекается и дает существенную усадку, поэтому необходимо подбирать и вводить такие заполнители, которые будут формировать жесткий каркас. Это приводит к определенным технологическим сложностям для производства жаростойких бетонов на магнезиальном вяжущем.

Примерно в это же время, в 50-60-е гг. прошлого века, начались исследования шлакощелочного вяжущего для получения бетонов, в том числе – жаростойких, под руководством профессора В. Д. Глуховского. Сформировалась новая научная школа ПНИЛГ, изучающая шлакощелочные вяжущие.

Шлакощелочной бетон образуется при твердении смеси шлакощелочного вяжущего, заполнителей и воды. Виды шлаков, щелочных компонентов и заполнителей влияют на прочность и другие свойства шлакощелочных бетонов и не уступают по своим физико-механическим свойствам бетонам на портландцементе. Преимущества "шлакощелочного бетона" над бетоном на обычном портландцементе:

- класс прочности бетона от В60 до В120;
- водопотребность меньше на 25-30% при равной подвижности;

- повышенная устойчивость к сульфатной коррозии
- низкое тепловыделение;
- высокая интенсивность набора прочности

Для изучения вяжущих свойств шлака использовали такие щелочные активаторы, как сода, едкие щелочи, жидкое стекло. [11]

Для получения шлакощелочных вяжущих применяют гранулированные шлаки: доменные, сталеплавильные и шлаки цветной металлургии.

Из щелочных соединений использовали силикатные соли и растворимые стекла, они относятся к воздушным вяжущим. Бетоны на их основе твердеют в воздушно-сухих условиях. Но такие бетоны на основе воздушных вяжущих обладают малой прочностью и поэтому не нашли широкого применения в строительстве.[10]

Более широкое применение получили щелочные гидравлические вяжущие. Они изготавливаются на низкомолекулярных растворимых стеклах. Щелочные гидравлические вяжущие могут набирать свои свойства не только при воздушно-сухих условиях, но и в воде при пропаривании и автоклавировании. Так же было замечено, что их активность и гидравлическость увеличивается по мере уменьшения силикатного модуля и проявляется при их затворении едкими щелочами. Это послужило развитием шлакощелочных цементов с добавлением растворов едких щелочей.

Бетоны на шлакощелочном вяжущем имеют невысокую себестоимость, так как шлаки являются доступными компонентами. Ниже рассмотрим их подробнее.

## 1.2 Портландцемент

Бетоны на портландцементе имеют относительно низкую жаростойкость. Из за дегидратации вяжущего, но тем не менее данный состав обладает жаростокостью И3 при предельной температуры службы

бетона 350 °С. В качестве мелкого и крупного заполнителя можно использовать бой глиняного кирпича, отвалной доменный шлак, базальт, диабаз, андезит и диорит. Данный состав больше подходит для теплоизоляции так как имеет низкую температуру применения.

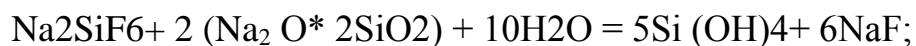
### 1.3 Бетон на жидком стекле с кремнефтористым натрием

В этих бетонах вяжущем является жидкое стекло, которое физико-химически взаимодействует с кремнефтористым натрием, коагулирует и склеивает между собой зерна заполнителей в монолитный конгломерат. Жидкое стекло обладает высокими адгезионными свойствами по отношению ко всем материалам, применяющимся в огнеупорной промышленности. Его клеящая способность в 3—5 раза выше, чем цементов, что обеспечивает получение на его основе высококачественных жаростойких бетонов.

В отличие от бетонов на гидравлических вяжущих твердение бетона происходит не в результате гидратации минералов, а в результате образования коллоидного клея  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , который приобретает максимальную прочность после высушивания и перекристаллизации в  $\text{SiO}_2$  с выделением воды. Бетон твердеет в воздушно-сухих условиях при температуре воздуха не ниже 15 °С. При более низких температурах процесс твердения практически не происходит наиболее благоприятные температуры твердения 25-50 °С. Наиболее удовлетворительными свойствами обладает жидкое стекло, в котором кремнеземистый модуль (молярное отношение  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Na}_2\text{O}$ ) колеблется в пределах от 2,5 до 3. Кремнеземистый модуль называется также модулем стекла. Процесс схватывания и твердения бетона происходит только в момент выделения кремнегеля из коллоидного раствора:

Схватывание и твердение бетонов на жидком стекле с добавкой кремнефтористого натрия или других реагентов твердения представляет собой сложный коллоидно-адсорбционный процесс, обусловленный коллоидно-химическим взаимодействием реагента твердения со щелочным силикатом натрия. В упрощенном виде химическое взаимодействие

кремнефтористого натрия со щелочным силикатом натрия, у которого силикатный модуль равен двум, можно выразить следующей схемой:



Кремнефтористый натрий вследствие малой растворимости в воде (0,6 %) реагирует с жидким стеклом медленно.

Процесс схватывания и твердения в зависимости от количества добавляемого кремнефторида, от температуры и модуля жидкого стекла начинается через 30—60 мин. В течение этого времени свежеприготовленная масса достаточно пластична и хорошо формуется. Количество кремнефтористого натрия должно обеспечивать нормальные сроки схватывания и твердения бетона, а также необходимую прочность бетона к моменту распалубки. При этом не следует забывать, что кремнефтористый натрий является сильно действующим плавнем, понижающим огнеупорные свойства бетонов на жидком стекле.

Кроме кремнефтористого натрия для твердения бетона на жидком стекле иногда применяют нефелиновый шлам, феррохромовые шлаки, обожженный серпентинит, который применяется также как заполнитель, обеспечивающий получение огнеупорного бетона с более быстрыми сроками твердения (10—30 мин.).

При нагревании затвердевшего жидкого стекла с добавкой кремнефтористого натрия, основная часть влаги (80 %) удаляется при 100 °С, при нагревании до 200 °С удаляется еще 12 % влаги. Остатки влаги (8 %) удаляются при нагревании до 300 °С, вследствие обезвоживания гелия кремниевой кислоты при кристаллизации  $\text{SiO}_2$ . В результате удаления влаги в бетоне наблюдается усадка, которая при правильном подборе состава бетона не превышает 0,8 %, а при применении бетона с тонкомолотым магнезитом 0,25 %.

Нагревание до 800-900 °С приводит к частичному спеканию бетона. При введении огнеупорных тонкомолотых добавок спекание бетона происходит при более высоких температурах, его огнеупорность возрастает.

Для приготовления тонкомолотых добавок используют шамот, магнезит, хромит, хромомагнезит, кварц, дунит, серпентинит, тальк, андезит, диабаз и т.п. Степень измельчения всех видов добавок должна быть такой, чтобы через сито 0,09 мм проходило не менее 50 % массы материала.

Выбор того или иного вида добавки зависит от требуемой огнеупорности бетона и условий службы футеровки. Применение тонкомолотого магнезита и хромомагнезита в наибольшей степени повышает огнеупорность.

Чем меньше плотность жидкого стекла, тем ниже прочность бетона, например, при использовании жидкого стекла плотностью 1,25 предел прочности составляет всего 50 % от прочности при сжатии высушенного бетона (25-30 Н/мм<sup>2</sup>), приготовленного на жидком стекле плотностью 1,36 г/см<sup>3</sup>.

При увеличении расхода жидкого стекла увеличивается количество воды в бетоне, в результате чего повышается его пористость, а прочность снижается. Так, при увеличении содержания жидкого стекла с 400 до 500 кг на 1 м<sup>3</sup> бетона прочность при сжатии снижается пропорционально содержанию Na<sub>2</sub>O.

В результате обжига прочность бетона при сжатии изменяется незначительно по сравнению с прочностью высушенного бетона. Нагревание до 300-400 °С вызывает упрочнение его структуры за счет обезвоживания геля; при 400-600 °С наблюдается некоторое снижение прочности; с повышением температуры до 800-1000°С прочность для большинства составов не изменяется или несколько повышается.

Виды тонкомолотых добавок влияют на прочность бетона при нагревании. Она наиболее высокая у бетона с тонкомолотой магнезитовой и шамотной добавками. Добавка тонкомолотого кварцита значительно снижает прочность вследствие его модификационного превращения при 575 °С.

Большое влияние на прочность бетона оказывают степень и методы его уплотнения. Для обеспечения подвижности бетона при уплотнении вибрированием в бетон с шамотными заполнителями необходимо вводить не

менее 16 % жидкого стекла от общей массы бетона. Уменьшить расход жидкого стекла при этом методе уплотнения нельзя, так как бетон имеет большую вязкость и не уплотняется вибрированием.

Для получения высокопрочного безусадочного бетона с содержанием жидкого стекла 10-14% необходимо применять трамбование пневматическими трамбовками. При этом крупность заполнителя в бетоне не должна превышать 5 мм, так как укрупнение приводит к измельчению трамбовкой и снижению прочности бетона.

При применении трамбования полусухих смесей предел прочности при сжатии бетона на жидком стекле увеличивается в 1,5-2 раза. При этом усадка в процессе сушки и нагревания почти не наблюдается, это имеет большое значение при футеровке индукционных плавильных печей для плавки алюминия.

Увеличение содержания кремнефтористого натрия в бетоне снижает огнеупорность и прочность при высоких температурах, так как он является сильным плавнем.

Наибольшую температуру применения имеет бетон на жидком стекле с тонкомолотой добавкой и заполнителями из боя магнезитового кирпича (1300-1400°C). Такой бетон начинает размягчаться под нагрузкой 0,2 Н/мм<sup>2</sup> при 1250-1300°C и разрушается при 1400-1450°C.

Широкое применение в индукционных печах для плавки алюминия получил бетон на жидком стекле с тонкомолотым магнезитом и шамотными заполнителями. Этот бетон имеет высокую термостойкость и устойчив против восстановительного действия расплава алюминия благодаря тому, что шамотные зерна в этом бетоне покрыты оболочкой магнезитового цементного камня.

#### 1.4 Бетоны на глиноземистых цементах

Глиноземистые цементы по прочности делятся на марки 400, 500 и 600, получаемые по результатам проверки на сжатие половинок призм размером



4\*4\*16 см, изготавливаемых из малопластичного раствора 1:3 и испытанные на 3 сут. твердения. Через 1 день твердения цемент имеет 80-90 % трехсуточной прочности.

Для набора прочности глиноземистому цементу наиболее подходят водные условия. Как воздушное, так и комбинированное воздушно-влажное хранение сопровождается большим уменьшением прочности бетонов на этом вяжущем в отдаленные сроки твердения (на 50- 60 % через 10-20 лет). Бывает что прочность снижается и в первые месяца твердения. По ГОСТ 969-77 не допускается уменьшение прочности на растяжение образцов 28-суточного возраста по аналогии с прочностью образцов 3-х суточного возраста более чем на 10 %. При понижении температуры (5-10°C) глиноземистое вяжущее твердеет относительно интенсивнее из-за большого выделения тепла.

Глиноземистые бетоны имеют высокую жаростойкость, водостойкостью и морозостойкостью. Водостойкость этого цемента объясняется, в частности, отсутствием в составе его гидратации гидроксида кальция, хорошо растворимым в воде (1,2 г/л СаО при комнатной температуре).

Глиноземистые бетоны более морозостойки, чем на стандартном портландцементе, что является результатом в основном из за высокой плотности цементного камня. Так же при равных условиях пористость затвердевшего портландцементного камня примерно в 1,5 раза больше пористости глиноземистого цемента. Этим же объясняется и более низкая водопроницаемость затвердевшего глиноземистого цемента по сравнению с портландцементом. Пониженную пористость цементного камня можно объяснить высокой степенью гидратации, большим вовлечением воды в гидратные соединения, а также образованием большого количества гелевидных масс гидроксида алюминия.

Глиноземистый цемент, лучше портландцемента, сопротивляется растворам сульфата кальция и магния (но не сульфатам калия, натрия и

аммония), а также в слабых растворах и паре неорганических кислот. Также он показывает хорошую стойкость и в водных растворах хлоридов щелочных металлов, кальция и магния, в морской воде, в углекислых и болотных водах, в растворах молочной и других подобных кислот, в животных и растительных маслах.

Глиноземистый цемент и бетоны на его основе имеют низкую стойкость к щелочам и солям аммония. Сульфатостойкость глиноземистого цемента при переходе  $C_2AHg$  в  $C_3AHg$  резко снижается.

Бетоны из глиноземистого цемента хорошо сопротивляются воздействию температур до 1200-1400 °С и выше. В этом случае не происходит разрушающих деформации (как у портландцементных бетонов) при увлажнении бетона после воздействия высоких температур. Данный процесс можно объяснить тем, что глиноземистый цемент не содержит гидроксида кальция, который, в затвердевшем портландцементе, при нагревании до 500 °С и выше переходит в СаО, гидратируется при повторном увлажнении и увеличивается в объеме, разрушая цементный камень.

Жаростойкость глиноземистого цемента определяется его минеральным составом, для повышения данного свойства необходимо высокое содержания в составе глинозема и малого количества кремнезема, магнезии и других примесей. Высокоогнеупорный глиноземистый цемент характеризуется примерно следующим составом, %:  $Al_2O_3$  70-74; СаО 26-30;  $SiO_2$  и  $Fe_2O_3$  0,5-1. Исследования К. Д. Некрасова показывают, что бетоны на глиноземистом цементе с шамотом в виде мелкого и крупного заполнителя можно применять при 1200-1300°С, а бетоны с высокоогнеупорными хромитами при 1400-1600°С.

Глиноземистый цемент имеет более высокую стоимость (в 5-6 раз дороже портландцемента), поэтому разумно его применять лишь в тех случаях, когда наиболее полно используются его качества. В связи с указанным, данный цемент целесообразно применять при производстве бетонных и железобетонных конструкций для получения высокой прочности

бетона в очень короткие сроки, особенно при низкой температуре окружающей среды, а также в производстве конструкций, подверженных систематическому замерзанию и оттаиванию, увлажнению и высыханию, особенно при воздействии на них морской воды, водных растворов некоторых сульфатов и т. п. Широкое применение данного цемента известно при изготовлении жароупорных бетонов и различных видов расширяющихся цементов, а также при выполнении аварийных и ремонтных работ.

Нужно помнить, что не желательно использовать глиноземистые цементы в тех случаях когда его температура может подняться выше 30°C. Недопустимо его применение в бетонных конструкциях, подвергающихся щелочной агрессии. [12]

### 1.5 Высокоглиноземистый бетон

Высокоглиноземистый цемент - это высокопрочное быстротвердеющее гидравлическое вяжущее вещество, состоящее в основном из моно и диалюминатов кальция, получаемый путем тонкого измельчения сырьевых составляющих шихты, ее последующего обжига во вращающейся печи при температуре 1450°C и тонкого измельчения полученного клинкера на струйной мельнице.

Исходными сырьевыми составляющими шихты являются: карбонат кальция по и гидроксид алюминия выпускает ВГЦ и ВГЦ-2.

ВГЦ получил размахистое применение в черной и цветной металлургии в составе жаропрочных бетонов и сухих жаропрочных каш, используемых в печах сталелитейной и сталепрокатной промышленности, туннельных печах, коксовых печах, котлах, сталеразливочных ковшах. Применение этих бетонов и смесей позволяет благодаря длинным теплоизоляционным свойствам экономить топливо за счет снижения теплопотерь, а так же в виду тонкой химической стойкости позволяет исключить химическое взаимодействие футеровки с расплавленным металлом.

Высокая механическая прочность этих материалов, изрядный срок службы удешевляют производство, а быстроходный комплект прочности в ранние сроки твердения сокращает пора ремонтов. Жаростойкие бетоны и сухие смеси в сравнении со штучным огнеупорным материалом обеспечивают ускорение темпов строительства, снижение физических и трудовых затрат.

Глиноземистый цемент представляет собой быстродействующий гидравлический вяжущий материал, который получают путем тонкого измельчения обожженной до спекания или сплавления богатой глиноземом сырьевой смеси. В качестве исходных материалов для получения глиноземного цемента используют известняк, известь или породы, с высоким содержанием глинозема ( $Al_2O_3$ ). Химический состав такого цемента включает  $Al_2O_3$  (минимум 35%),  $CaO$  (минимум 36%),  $SiO_2$  (2 - 4%) и  $Fe_2O_3$  (10 - 14%). Внешние параметры глиноземистого цемента - это тонкий порошок серо-зеленого, коричневого или черного цвета.

По прочности на сжатие глиноземистые цементы подразделяются на две группы: цемент марки ГЦ-40 и марки ГЦ-50. Различаются они следующими параметрами: к концу первых суток прочность цемента марки ГЦ-40 составляет 22,5 МПа, а марки ГЦ-50 - 27,4 МПа. В возрасте 3-х суток прочность ГЦ-40 - 40 МПа, ГЦ-50 - 50 МПа.

Начало схватывания глиноземистых цементов происходит в возрасте не менее 45 минут, а конец схватывания - не позднее 10 часов. Глиноземистый цемент хорошо твердеют во влажной среде. При добавлении такого цемента в бетон, последний становится водонепроницаемым (его используют при контакте сооружений с пресной или сульфатной водой) и морозостойким, устойчивым к коррозии, что гарантирует полную сохранность арматуры.

Так же бетон с добавлением глиноземистого цемента может использоваться и для строительства в зимнее время (до  $-10C^{\circ}$ ) без дополнительного подогрева, т. к. при твердении такой бетон выделяет

большое количество тепла за короткий промежуток времени. Благодаря тому, что глиноземистый цемент является быстротвердеющим, уже через 15 - 18 часов прочность его такова, что позволяет вводить сооружения в эксплуатацию.

Поэтому, несмотря на свою высокую стоимость этот цемент незаменим при срочных ремонтных и аварийных работах.

Глиноземистый цемент является одним из самых огнестойких цементов (его огнестойкость выше, чем у портландцемента). Он не теряет своих основных характеристик даже при эксплуатации в температурном режиме до 1700С°. В смеси с огнеупорными наполнителями, такими как магнезит, хромитовая руда, шамот, глиноземистый цемент используют для получения гидравлически твердеющих огнеупорных растворов и бетонов.

В основном глиноземистый цемент используют в промышленном строительстве, которое сопряжено с высокими температурами (например, в нагревательных устройствах, работающих в температурном режиме до 1300С°), агрессивными водными или газовыми средами (сульфатные воды, хлориды, серные соли, окись углерода, метан и т. д.). Он необходим для бетонных работ в зимнее время и для изготовления расширяющихся и безусадочных цементов.

Для аварийного и ремонтного строительства промышленных зданий и мостов, а так же для аварийной заделки пробоин в судах морского флота. Глиноземистый цемент используют и как компонент растворов и клеев в строительной химии. Этот цемент подходит и для горнодобывающей промышленности, для постройки шахт, строительства подземных сооружений, для быстрого устройства фундаментов под машины и т. д.

Не исключен вариант применения глиноземистого цемента в срочных домашних ремонтных работах, т. к. этот цемент обладает коротким временем связывания и быстрое приращение механической выдержки. Здесь его используют для стройки каминов, облицовке печей, ремонта дымоходов и

труб вентиляций. Так же он идет на подготовку полов, подоконников и притолок.[7]

### 1.6 Жаростойкий бетон на шлакощелочном вяжущем

Номенклатура сырьевых материалов для приготовления составляющих жаростойких бетонов включает большое количество промышленных отходов, среди которых главное место занимают металлургические шлаки. С применением заполнителей из доменных и ферросплавных шлаков, тонкомолотых добавок и отвердителей разработаны и успешно используются жаростойкие бетоны при температурах 700-1600 °С.

В 1950 гг. прошлого столетия в Киеве Глуховским В.Д. с помощниками была разработана технология бесцементных шлакощелочных бетонов, изготавливаемых путем активации молотого гранулированного доменного шлака растворами соединений щелочных металлов: натрия, калия или лития. На основе этого вяжущего и различных заполнителей изготавливаются бетоны, отличающиеся высокой прочностью, морозостойкостью и устойчивостью к коррозии. Шлакощелочные бетоны относительно хорошо показали себя в промышленном, гражданском строительстве и при строительстве специальных сооружений.

В начале 1970-х гг. в нашей стране начались работы по применению шлакощелочного вяжущего в жаростойких бетонах. В качестве компонента, вяжущего применялись щелочи, сода, отходы содового производства и молотый доменный гранулированный шлак. В качестве заполнителя доменный отвальный шлак. Температура использования этих бетонов не превышала 800 °С.

Работы, проведенные в УралНИИСтромпроекте, были направлены на повышение температуры применения шлакощелочного бетона за счет применения более огнеупорных заполнителей и тонкомолотых добавок.

Был использован само распадающийся шлак производства феррохрома ЧЭМК (г. Челябинск), тонкомолотый шамот и шамотные заполнители

огнеупорного производства ЧМК (г. Челябинск) с содержанием  $Al_2O_3$  не менее 35%. Установлено, что целесообразно использовать шлак с удельной поверхностью 2900-3000  $см^2 / г$  без дополнительного помола. Смеси затворяли раствором едкого натрия.

При выполнении этой работы были применены результаты ранее проведенных исследований по использованию молотой силикатглыбы и жидкого стекла в жаростойком бетоне. Использование жидкого стекла обеспечивает высокую температурную стойкость бетона, но прочность при этом низка. Применение молотой силикатглыбы также не обеспечивает высокой прочности, так как силикатглыба начинает проявлять активность в процессе нагрева. Применение в качестве компонента вяжущего раствора щелочи, активной по отношению не только к тонкодисперсным компонентам бетона, но и к заполнителю, позволяет получить значительно более высокие прочностные показатели. Температура применения шлакощелочного бетона составила 1250-1300 $^{\circ}C$ . Использование легирующих вяжущих добавок обеспечило повышение температуры применения бетона до 1350  $^{\circ}C$ .

Таким образом, в шлакощелочных бетонах используются различные шлаки, заполнители и вяжущие – являются доступными материалами, однако, температура применения бетона не превышает 1350 $^{\circ}C$ . Для увеличения рабочих температур целесообразно рассмотреть возможность применения более огнеупорных шлаков, например, алюминотермических.

### 1.7 Ферросплавные алюминотермические шлаки

Шлаки сами по себе являются ценным сырьем, которое может применяться в разных областях в зависимости от своего химического состава.

Основными задачами переработки шлаков являются отделение металла от шлака, металла от металла разных сплавов и шлака от шлака разных сплавов.

При экзотермической реакции алюминотермического способа производятся наряду с восстановившимся металлом, шлак с большим содержанием ( $Al_2O_3$ ). Помимо глинозема, в шлаке содержатся оксиды других элементов, которые могли участвовать в реакции, в том числе оксиды производимого сплава. Содержание глинозема в таких шлаках доходит до 50–80 %, а содержание оксидов производимой продукции ( $Cr_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $TiO_2$  и т.д.) от 0,5 до 15% в зависимости от вида сплава. Шлаки образуются в значительном количестве (табл. 2).

Таблица 2 - Распределение шлаков в отвале по видам сплавов

Наименование шлака	Содержание, % масс.	Количество, тыс. т
Смесь шлаков и твердых сплавов отходов ферросплавного производства (отвальная масса)	100,0	2500,0
Шлак от производства ферротитана, в т.ч. включения сплава	42,0	1050,0
Шлак от производства хрома металлического и включения сплава	33,0	825,0
Шлак от производства феррохрома и включения сплавов	14,0	350,0
Шлак от производства феррониобия низкокремнистого, вентиляционная пыль, в т.ч. от производства лигатуры, и включения	6,5	162,5
Шлак от производства ферросиликоциркония и включения сплава	1,7	44,0
Шлак от производства ферровольфрама	0,8	20,0
Прочие шлаки и включения сплавов	0,7	17,5
Лом черных металлов (ориентировочно)	0,2	5,0
Бой огнеупоров, угольной футеровки и другие примесные материалы	0,8	20,0

На шлаках ферросплавного производства применяют технологию обогащения методом рентгенорадиометрической сепарации.



Данный метод является высокоэффективной, экологически чистой и низко затратной технологией обогащения и относится к «сухим» и «прямым» методам сепарации по кускам.

В подавляющем большинстве она не требует отмывки сепарируемого материала, обладает высокой чувствительностью, позволяющей обнаруживать многие элементы с содержанием 0,01–0,1%, рассортировывать руды, шлаки и т.д., выделять концентраты заданного качества, в том числе обогащенные продукты, готовые для металлургического производства или для продажи. Принцип действия рентгенорадиометрических сепараторов основан на возбуждении атомов элементов, входящих в состав куска материала, потоком рентгеновского излучения и регистрации потоков характеристического и рассеянного рентгеновского излучения от каждого куска по двум каналам с их последующей обработкой и принятием решения об отстреле данного куска по заданному алгоритму в зависимости от установленного порога разделения.

Отсепарированные шлаки могут найти свое применение в производстве клинкеров и полупродуктов. К примеру шлак хрома металлического, а также шлак с отвала перерабатывается в клинкера высокоглиноземистые, можно использовать для изготовления огнеупорного цемента. [13]

Таблица 3 - Средний химический состав шлаков производства ОАО «Ключевский завод ферросплавов»

Наименование сплава	M <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	CaO	FeO	MgO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	WO <sub>3</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZrO <sub>2</sub>
	3									
Хром металлический	78,6	0,26	9,7	0,3	1,8	6,9	–	–	–	–
Хром металлический (низкоазотистый)	76,5	0,1	11,2	0,4	0,3	9,4	–	–	–	–
Хром Рафинированный	70,5	0,1	12,5	0,2	0,8	13,0	–	–	–	–
Феррохром Безуглеродистый	58,	0,55	16,7	0,5	13,5	7,5	–	–	–	–

Лигатура Cr-Nb-Ni	75,5	0,1	20,5	0,6	1,0	1,3	–	–	0,24	–
Феррониобий Низкокремнистый	71,0	0,3	20,0	1,3	5,4	–	–	–	0,9	–
Лигатура Ni-Nb	65,0	–	–	–	–	–	–	–	0,7	–
Ферроалюмоцирконий	53,5	0,6	25,0	0,4	3,1	–	–	–	–	10
Ферросиликоцирконий	56,0	2,3	24,0	0,4	3,6	–	–	–	–	10
Ферровольфрам	62,0	0,7	36,0	0,5	–	–		0,1	–	–
Ферротитан (одностадийный)	71,5	0,8	14,0	0,6	3,1	–	8,0	–	–	–
Ферротитан (двухстадийный)	71,0	0,8	17,0	0,6	3,0	–	7,0	–	–	–

Еще эти шлаки применяются для изготовления высокоглиноземистых цементов. Однако, учитывая высокие жаростойкие свойства шлаков от выплавки металлического хрома и ферротитана, они также используются и в качестве заполнителей жаростойких бетонов.

Шлаки алюминотермической выплавки ферротитана можно применять в качестве заполнителей жаростойких бетонов на различных вяжущих с температурой службы до 1400 °С. [13]

Таким образом мы можем видеть направления использования алюминотермических шлаков в качестве многофункционального техногенного минерального сырья для производства глиноземистых цементов, огнеупорных, жаростойких и теплоизоляционных материалов.

Таблица 4 - Минеральный состав главных шлаковых материалов

Выплавляемый металл (сплав)	Содержание минералов и соединений, % масс								
	Корунд хромистый (Al, Cr) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ГАК+ГЦА * CaO-6Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Na <sub>2</sub> O*12Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Диалюминат кальция CaO2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Моноалюминат кальция CaOAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Майенит 12CaO7Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Шпинель MgO(Al <sub>3</sub> Cr) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Перовскит CaTiO <sub>3</sub>	Оксиды титана: TiO, Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub>	Металлическая Фаза
Шлак Cr мет. Текущий	30-35	55-60	3-4	—	3-4	3-4	—	—	1-2(Cr)
Шлак Cr мет. отвал	15-20	65-70	4-5	—	2-3	2-3	—	—	1-2(Cr)
Шлак FeCr отвал	—	—	—	30-35	8-10	55-60	—	—	2-3 (FeCr)
Шлак FeTi текущий	—	35-40	30-35	—	8-10	8-10	15-20	4-6	<0.5 (FeTi)
Шлак FeTi отвал	—	35-40	20-25	—	8-10	8-10	20-25	5-8	1-2 (FeTi)

### 1.8 Твердение шлакощелочного вяжущего

Большую часть шлакощелочных цементов можно представить системой - щелочным компонентом - гранулированным шлаком, и вспомогательной системой - щелочью, возникающей при взаимодействии элементов основной системы, глинистыми минералами, щелочными алюмосиликатами, кремнеземом активных минеральных добавок или заполнителей.

Несмотря на присутствие в вяжущем хорошо растворимых щелочных соединений - поташа, соды, растворимых стекол и едких щелочей - гидратация только через растворение невозможно. Ключевым моментом

становится образования гидрогелей, который, может развиваться двумя путями.

В первом случае при затворении водой высокоосновные щелочные алюмосиликаты типа нефелина частично отщепляют щелочные окислы, которые, переходя в раствор, повышают его реакционную способность. Едкая щелочь, возникающая при этом в системе, частично растворяет алюмосиликатное вещество. Однако этот процесс не оказывает решающего влияния на твердение вяжущего. Щелочность возникающей при этом среды является косвенной характеристикой гидравличности щелочного алюмосиликата. Основной же процесс присоединения воды к безводной системе происходит без ее растворения. Молекулы или мицеллы щелочного алюмосиликатного вещества присоединяют воду, в результате этого меняется их химический состав и увеличивается объем твердой фазы. Это приводит к разрушению структуры безводного образования, к его диспергации. Возникающие гидраты покрываются однозарядными водными пленками. Однозарядность поверхности коллоидных частиц и дальнейшее углубление процесса гидратации, сопровождающееся увеличением объема гелевидной фазы, приводят к возникновению давления в системе гидратных новообразований, отжимающего избыточную воду и сближающего аморфные частицы гидратов на расстояния, при которых проявляются присущие им в этом состоянии силы взаимного притяжения. При этом частицы конденсируются в мицеллы, связывая друг друга и заполнитель. Это, в конечном счете, приводит к конденсации дисперсии, представленной зернами цемента, заполнителя и воды в водостойкое камнеподобное тело. Отжимаемая вода гидратирует новые порции безводного вещества, что приводит к дальнейшему росту объема гидратной фазы и к появлению кристаллического сростка в результате уплотнения гелевидных частиц. Дальнейшие медленно развивающиеся физические процессы, связанные со стабилизацией кристаллической структуры новообразований, приводят к постепенному повышению прочности камня. Затворение щелочными

растворами системы, содержащей высокоосновные алюмосиликаты, интенсифицирует описанный процесс.

Второй случай имеет место при наличии низкоосновных щелочных или вовсе безщелочных алюмосиликатов. Самостоятельно, водой они не гидратируются: соединения щелочных металлов в виде едких щелочей и щелочных силикатов в этом случае вводятся извне. Процессы гидратации и твердения в данном случае принципиально не отличаются от описанных, за исключением процесса возникновения щелочной среды.

Щелочи в виде высококонцентрированных растворов гидратируют алюмокремниевое вещество. Механизм конденсации новообразований подобен описанному выше.

Так как щелочные металлы обладают невысокой энергией гидратации, их более целесообразно, хотя бы частично, вводить в вяжущее в виде легкорастворимых несиликатных соединений, дающих щелочную реакцию. Описанные процессы имеют место и во вспомогательной системе вяжущего.

В основной системе вяжущего при взаимодействии кальциевого алюмосиликатного стекла с едкими щелочами катионы кальция выполняют роль коагулянта щелочных кремне- и алюмосолей, возникающих в процессе взаимодействия со щелочью алюмокремниевого вещества стекла. В скоагулированных гелях частично остаются катионы щелочных металлов, вследствие чего новообразования носят смешанный характер. Этот процесс совмещается с процессом образования щелочных алюмокремниевых гелей. При затворении кальциевого алюмосиликатного стекла или гранулированных шлаков растворами несиликатных солей щелочных металлов описанные явления сопровождаются катионным обменом, в результате которого щелочная соль образует едкую щелочь и в составе новообразований возникают нерастворимые в воде кальциевые и магниевые соли.  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{MgCO}_3$  и т. д. При использовании в виде щелочного компонента растворимых стекол - щелочных силикатов - также имеет место катионный обмен, в результате которого возникает едкая щелочь, а в составе

новообразований формируются кальциевые и магниевые низкоосновные гидросиликаты. Процессы как в основной, так и во вспомогательной системах оказывают влияние на синтез свойств конденсирующегося искусственного камня.

В вяжущих проходят также реакции в твердых фазах, удельный вес которых весьма значителен и возрастает по мере затухания процессов гидратации, т. е. с увеличением возраста материала. В последнем случае основное значение имеют процессы упорядочения структуры гидратных силикатных новообразований, приводящие к упрочнению синтезируемого камня.

Несколько иначе проходит процесс гидратации в силикатных соединениях, которые не содержат окиси алюминия, или других многовалентных металлов, или содержат их в составе безводных стабильных кристаллических систем, которые слабо гидратируются щелочными растворами. В этом случае при взаимодействии щелочных гидроокисей и кремнеземистых компонентов образуется коллоидный раствор. Вязкость его постепенно возрастает до пределов, при которых склеивается в монолит непрореагировавшая часть зерен. Этот раствор представляет собой сильно пресыщенный гидрозоль кремниевой кислоты. Гель в необходимых количествах не образуется, так как коллоидные частички сохраняют свой заряд. При контакте с водой прочность новообразований падает вследствие перехода в раствор щелочи и пептизации ею кремниевой кислоты. Связка может перейти в водонерастворимое состояние при интенсификации процесса до пределов, когда в реакцию гидратации вступают стабильные системы, содержащие глинозем, или дополнительно растворяется кремнезем. В последнем случае, в результате значительного пресыщения золя кремниевой кислотой, возможно частичное выделение ее в виде гидрогеля, который также способен связывать заполнитель. [10]

## 1.9 Цель и задачи исследования

Целью настоящей работы является разработка шлакощелочного вяжущего на основе алюмотермического шлака выплавки ферротитана и хрома металлического и изучение изменений его состава и свойств при нагревании.

На сегодняшний день выявлены хорошие технологические и эксплуатационные свойства шлакощелочных вяжущих и бетонов. Высокая активность соединений щелочных металлов, дает возможность получить быстротвердеющие, высокопрочные вяжущие.

Для достижения поставленной цели были выявлены следующие задачи исследования:

- Изучение состояния вопроса, видов шлакощелочного вяжущего и особенности их твердения;
- Исследование состава и основных свойств исходных материалов;
- Изучение режимов твердения шлакощелочного вяжущего;
- Исследование методами физико-химического анализа процессов, протекающих при твердении шлакощелочного вяжущего на основе шлака ферротитана, хрома металлического;
- Разработка вяжущего, изучение его основных физико-химических свойств;
- Исследование жаростойких свойств материала, полученного на основе вяжущего;
- Оценка экономической эффективности разработанных материалов.

## Выводы

1. Шлакощелочные вяжущие обеспечивают получение жаростойких бетонов с повышенными показателями остаточной прочности.
2. Применение шлакощелочного вяжущего позволяет снизить себестоимость бетонов, так как шлаки являются промышленными отходами.
3. Шлаки алюминотермического производства отличаются высокими физико-механическими свойствами,
4. Шлакощелочные вяжущие на основе шлаков алюминотермического процесса не изучены, но по своему составу – предположительно, имеют высокие температуры применения.

## 2. МЕТОДОЛОГИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Исходные материалы и их характеристика

Для получения шлакощелочного вяжущего были получены с ОАО «Ключевского завода ферросплавов» следующие материалы: ферротитановый шлак; шлак металлического хрома.

В качестве щелочного активизатора использовали гидроксид калия КОН, в соответствии по ГОСТ 9285-78 «Калия гидрат окиси технический» марки ОКП 21 3231 0220. Он представляет собой твердый «чешуирующий» продукт светло серого цвета с содержанием КОН не менее 95%. Гидроксид калия вводили в бетонную смесь в виде заранее приготовленного водного раствора, количество которого рассчитывалось от массы ферротитанового шлака.

Растворы изготавливали с разной процентной концентрацией раствора, где соотношение воды и гидроксида калия (КОН) составляли 10%, 20%, 30%.



Влияние количества активизатора на гидравлические свойства шлака изучали по методике испытания вяжущих в малых образцах, было приготовлено девять составов. Данную методику применяют для сравнительных испытаний свойств вяжущих веществ, а также для сравнительного исследования влияния различных факторов на свойства исследуемого вяжущего. Методика испытания вяжущих на прочность в малых образцах заключалась в том, что из теста нормальной густоты, в состав которого входили шлак, вода, активизатор, готовили образцы-кубы со стороной ребра 2 см, которые впоследствии испытывали на сжатие. При этом водошлаковое отношение оставляли постоянным, а количество активизатора изменяли в процентах от массы шлака, в случае применения КОН состав определяли, меняя плотность  $\rho$  (концентрацию) раствора КОН, оставляя одинаковым соотношение  $Ж/Т=0,15$ .

Для испытаний в данной работе использованы шлаки металлического хрома и ферротитана Ключевского завода ферросплавов (КЗФ).

Шлак ферротитана содержит:  $TiO_2$ ;  $Al_2O_3$  – 56-66,  $CaO$  – 16-24,  $MgO$  – 3-8,  $TiO_2$  – 8-20. Прочность шлака при сжатии более 100 МПа, огнеупорность 1450-1550 °С.

Используемые шлаковые заполнители удовлетворяют требованиям по химическому составу и по зерновому составу в соответствии ТУ 5717-002-73623358-2012 «Высокоглиноземистые заполнители для огнеупорных и жаростойких бетонов из плавленых материалов алюминотермического производства».

Таблица 5 - Химический состав исходных материалов

Вид заполнителя	Содержание, %									
	$Al_2O_3$	$SiO_2$	$Cr_2O_3$	$TiO_2$	$CaO$	$MgO$	$Fe_2O_3$	$C_{общ}$	$K_2O$	$Na_2O$
Шлак хрома металлического	80,1	–	8,4	–	9,7	1,1	0,5	–	–	–

Шлак ферротитана	62,6	2,3	0,2	13,9	16,7	3,3	1,05	–	–	–
------------------	------	-----	-----	------	------	-----	------	---	---	---

Недостатком бетонов на шлаках алюминотермического производства является их высокая плотность, что приводит к увеличению массы футеровки. Поэтому было принято решение использовать смешанный, шамотно-шлаковый заполнитель. В настоящей работе применялся шамот производства Челябинского металлургического комбината (ЧМК).

Таблица 6 - Физико-механические свойства исходных материалов

Вид заполнителя	Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	Удельная поверхность, см <sup>2</sup> /г	Огнеупорность, °С
Шамот фракции 0-5 мм	1460	–	1670
Шамот фракции 5-10 мм	1300	–	1670
Шамот тонкомолотый	1280	5000	1670
Шлак ферротитана тонкомолотый	1480	4500	1720
Шлак ферротитана тонкомолотый	1480	4500	1770
Шлак металлического хрома фракции 0-10	1800	–	св. 1770
Шлак ферротитана фракции 0-10	1720	–	1720

Различные добавки могут вводиться для улучшения свойств бетона. В настоящей работе был использован тонкомолотый шамот, активный по отношению к шлакощелочному вяжущему, с удельной поверхностью 4000-5000 см<sup>2</sup>/г.

## 2.2 Методы проведения исследований

При проведении исследований заполнителей и жаростойкого бетона были использованы стандартные методики, ранее разработанные в НИИЖБ и УралНИИСтромпроекте.

Тонкость помола ферротитанового шлака определяли по величине удельной поверхности, основанной на методике пропускании сжатого воздуха через уплотненный материал, с помощью прибора ПСХ-12 SP2.

Удельная поверхность шлака составляет  $S_{уд.} = 4500 \text{ см}^2/\text{г}$ .

Расход щелочного затворителя (раствор КОН) был принят 15% от массы шлака, на основе данных, ранее полученных для подобных вяжущих систем. Фактически затворитель вводился в виде раствора щелочи. Для уточнения оптимальной концентрации – концентрация варьировалась от 10 до 30%.

Прочностные показатели шлакощелочного вяжущего оценивали по пределу прочности при сжатии образцов-кубов с ребром 20 мм, изготовленных трамбованием.

Основным критерием оценки вяжущих свойств шлака являлась прочность цементного камня при сжатии. Выбор вида и оптимальное количество активизатора устанавливали в зависимости от показателей прочностных характеристик с учетом технической и экономической целесообразности того или иного состава. Для каждого испытания готовили не менее трех образцов-кубов 20x20x20 мм. Данные образцы на 1 сутки нормального твердения, испытывались на прочность. Также после первых суток нормального твердения по три образца с каждого замеса подвергались сушке (термообработке) в 24 часов (подъем 3 часа, выдержка при 60 С в течение 12 ч, общая продолжительность – 24 ч). Кроме того, образцы выдерживали после термообработки в течении 28 сут.

Матрица составов шлакощелочного вяжущего представлена в таблице:

Таблица 7 – Составы шлакощелочного вяжущего

Факторы				
№ образца	Концентрация затворения, %		Температура твердения, С	
1	10	(-1)	60	(-1)

2	10	(-1)	80	(0)
3	10	(-1)	100	(1)
4	20	(0)	60	(-1)
5	20	(0)	80	(0)
6	20	(0)	100	(1)
7	30	(1)	60	(-1)
8	30	(1)	80	(0)
9	30	(1)	100	(1)

На основе полученных результатов были рассчитаны регрессионные двухфакторные зависимости, описывающие влияние основных факторов на свойства бетона. Для расчета использовалась оригинальная программа, разработанная на кафедре «Строительные материалы» ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет» (НИУ).

Следующий этап – получение результатов испытанием прочности на сжатие после воздействия агрессивной среды. На основе результатов, полученных по методике малых образцов, свойства шлаковых вяжущих оптимального состава проверяли на стандартных образцах-кубиках в соответствии с ГОСТ 10180-2012.

Матрица с итоговой прочностью по данной работе представлена в таблице 8.

Таблица 8 - Матрица исследования

№ образца			Прочность на сжатие, Мпа		
	Концентрация затворения, %	Температура твердения, °С	1 сутки	28 суток	После нагрева до 800° С
1	10 (-1)	60 (-1)	4,68	5,44	7,09
2	10 (-1)	80 (0)	7,78	12,99	12,68

3	10 (-1)	100 (1)	13,11	18,79	18,7
4	20 (0)	60 (-1)	1,94	4,99	7,59
5	20 (0)	80 (1)	8,51	14,29	14,5
6	20 (0)	100 (0)	16,07	21,53	22,5
7	30 (1)	60 (-1)	0,88	2,5	4,75
8	30 (1)	80 (0)	16,24	22,49	21,9
9	30 (1)	100 (1)	19,63	24,67	23,63

Для проведения физико-химических исследований при изучении состава затвердевшего шлакощелочного вяжущего были использованы приборы:

– рентгенографический анализ определялся в исходном образце шлака и в образцах, нагревавшихся до различных температур, на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 в излучении  $\text{Cu-K}\alpha$  с никелевым фильтром;

– для термического анализа – дериватограф фирмы Netsch (ФРГ). Скорость нагрева образца составляла  $5^\circ\text{C}/\text{мин.}$ , навеска  $\sim 50$  мг.

### 3. ШЛАКОЩЕЛОЧНОЕ ВЯЖУЩЕЕ НА ОСНОВЕ ШЛАКОВ АЛЮМИНОТЕРМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

#### 3.1 Шлак ферротитана

Шлак ферротитана содержит:  $11,7-13,3 \text{ TiO}_2$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 56-66,  $\text{CaO}$  – 16-24,  $\text{MgO}$  – 3-8,  $\text{TiO}_2$  – 8-20. Прочность цементного камня из шлака ферротитана при сжатии составляет более 100 МПа, огнеупорность - более  $1770^\circ\text{C}$ .

Термическая стойкость шлака алюминотермической выплавки ферротитана – 23 теплосмены до потери 20% по массе.

Изучение состава шлака рентгенофазовым анализом позволило рассмотреть его состав.

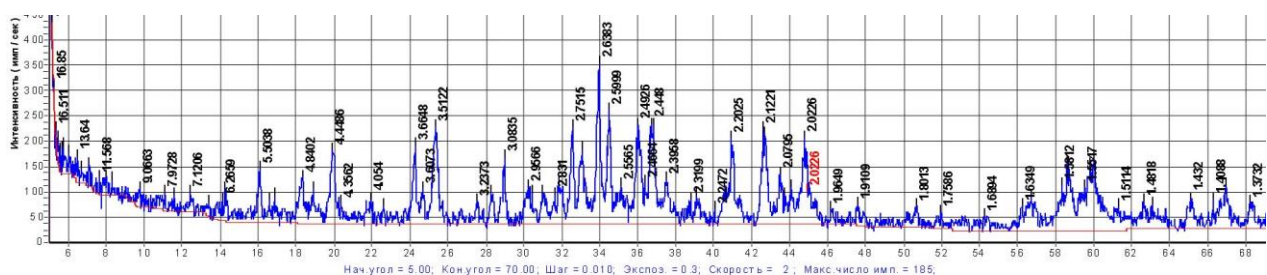


Рисунок 1 - Рентгенограмма первоначального шлака ферротитана

На рентгенограмме (рисунок 1) наблюдаются сильные отражения бонита (2,48, 2,64, 1,54 А), хорошо выявляются алюмомагнезиальная шпинель (2,44 и 1,47А), щелочесодержащий корунд (отражение 1,41 А может быть отнесено и к бониту), перовскит (2,02, 1,63, 1,57, 2,69А), диалюминат кальция, ферротитан. Отражений чистого корунда не обнаружено. Все перечисленные минералы, за исключением соединений титана, активны по отношению к щелочи. Следовательно, данный шлаковый наполнитель можно рассматривать как активный по отношению к шлакощелочному вяжущему, что может дать высокое сцепление зерен наполнителя с цементным камнем.

Состав цементного камня на основе шлака ферротитана представлен в основном сильно закристаллизованными минералами шлака. При нагреве до 300°C (рисунок 2) на рентгенограмме проявляются мощные отражения бонита (2,48, 2,64, 1,54 А), хорошо видны алюмомагнезиальная шпинель (2,44 и 1,47А), щелочесодержащий корунд (отражение 1,41 А может быть отнесено и к бониту) перовскит (2,02, 1,63, 1,57, 2,69А). Отражение 2,29 А принадлежит гидроксиду натрия. Ряд отражений могут быть отнесены к новообразованиям, сформировавшимся в вяжущем –  $\text{Na}_4\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{17} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (3,04, 4,13 и 2,91А),  $\text{Na}_3\text{Al}(\text{SiO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (2,91А). Также можно отметить, что во всех вышеперечисленных соединениях присутствует глинозем, который в исходном шлаке связан в довольно стабильные и устойчивые соединения (щелочесодержащий корунд, бонит, корунд, шпинель), они не проявляют активности без щелочного затворителя.

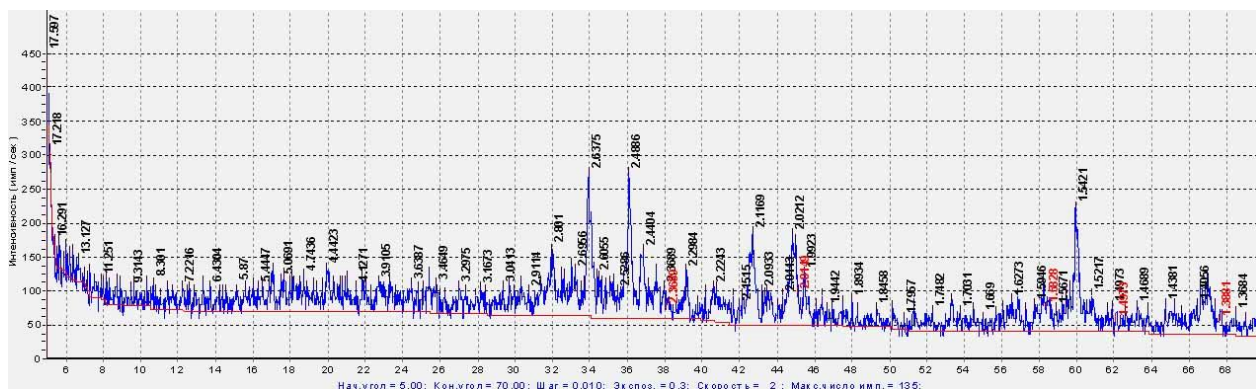


Рисунок 2 - Рентгенограмма шлакощелочного вяжущего на основе шлака ферротитана, после твердения при 300 °С

На рентгенограмме шлакощелочного вяжущего на основе шлака ферротитана после обжига при 800°C наблюдается дегидратация и разложение щелочесодержащих алюмосиликатов, присутствуют только отражения фаз шлака - алюмомагнезиальная шпинель (2,46 и 1,47А), бонит (2,49, 2,63, 2,79, 1,54 А), щелочесодержащий корунд (отражение 1,39 А может быть отнесено и к бониту), многочисленные отражения перовскита (2,02, 1,62, 1,56, 2,70А). Отражение 4,22А характерно для всех проб цементного камня, прошедших обжиг и, по-видимому, появляется в результате окисления металла, содержащегося в шлаке.

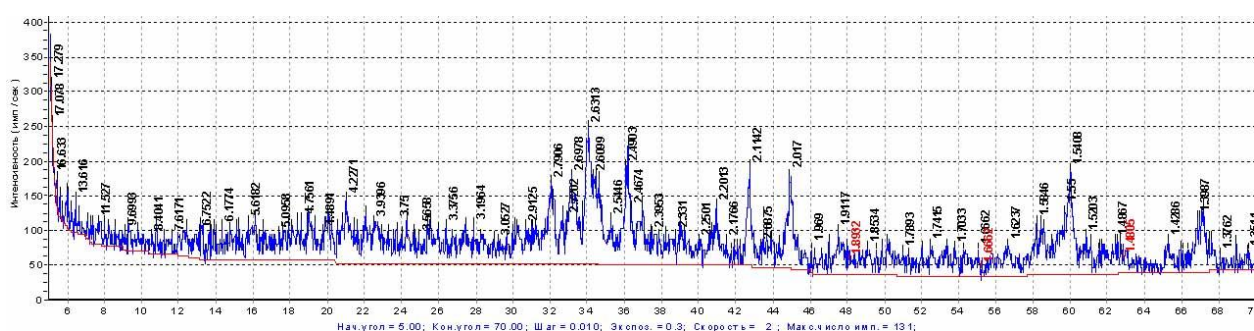


Рисунок 3 - Рентгенограмма шлакощелочного вяжущего на основе шлака ферротитана, после твердения и обжига при 800°C

Состав цементного камня в свою очередь изучили и методом дифференциально-термического анализа (ДТА). Полученные результаты

дериватографии девяти образцов цементного камня с разными составами и температурами твердения рассмотрели ниже.

На рисунке 4 приведена дериватограмма первого образца шлакощелочного вяжущего на основе шлака ферротитана, с концентрацией раствора КОН 10% и температурой твердения 60° С.

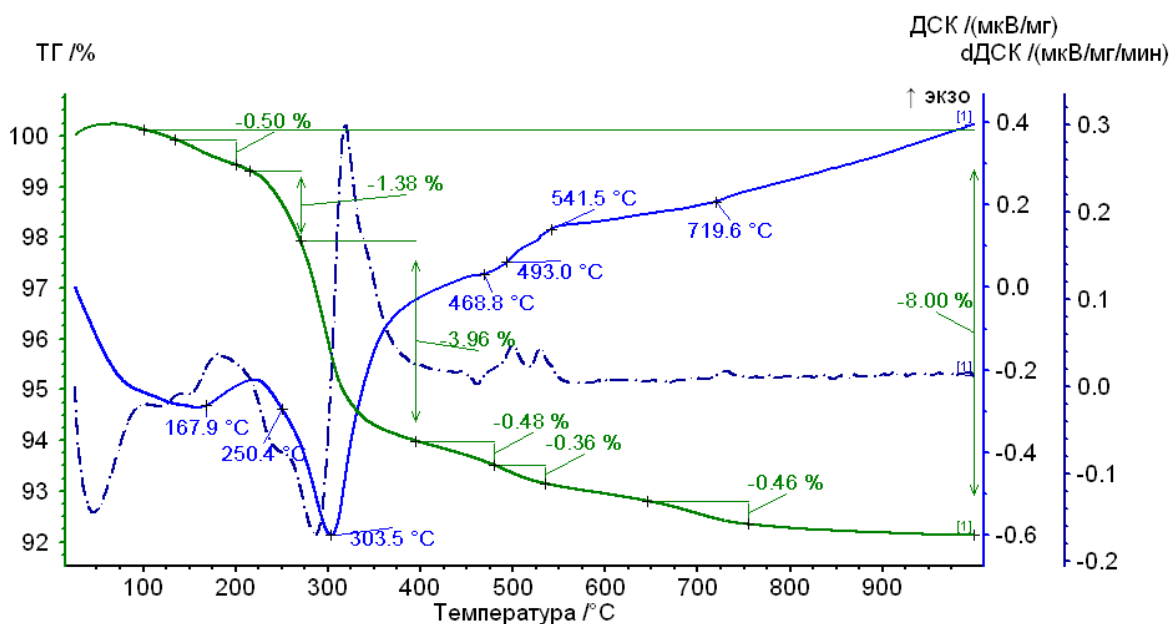


Рисунок 4 - Дериватограмма шлакощелочного вяжущего на основе шлака ферротитана с концентрацией затворителя 10% и твердением при 60°С

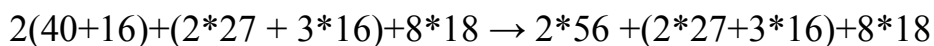
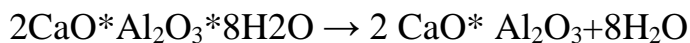
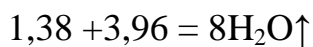
На данной дериватограмме видны наибольшие потери воды на интервалах 250-320° С и 320-800° С. На промежутке 60-120° С происходит удаление сорбционной воды – эндоэффект. К тому же имеется ряд эндоэффектов при 303, 470, 493, 541, 719° С и слабый экзоэффект при 850° С. Почти все эффекты связаны с постепенной потерей воды продуктами гидратации шлака в присутствии щелочи – щелочесодержащими гидросиликатами кальция. Эндоэффект при 470° С связан с образованием гидрогранатов  $C_3AS_2H_2$ . Экзоэффект при 850° С, соответствует кристаллизации волластанита, характерный для гидросиликатов кальция C-S-



Н (В) и также для дегидратации низкоосновных гидросиликатов кальция.

Общие потери массы составили 8,00%.

Потеря воды гидросиликатами кальция:



$$m\text{C}_2\text{AH}_8 = 358\cdot 5,34 / 144 = 13,27$$

На дериватограмме образца второго (рис. 5) состава, с концентрацией затворителя 10% раствора КОН и температурой твердения 80° С также как и в первом случае наблюдаем эндоэффект при 60° С, связанный с удалением сорбционной воды.

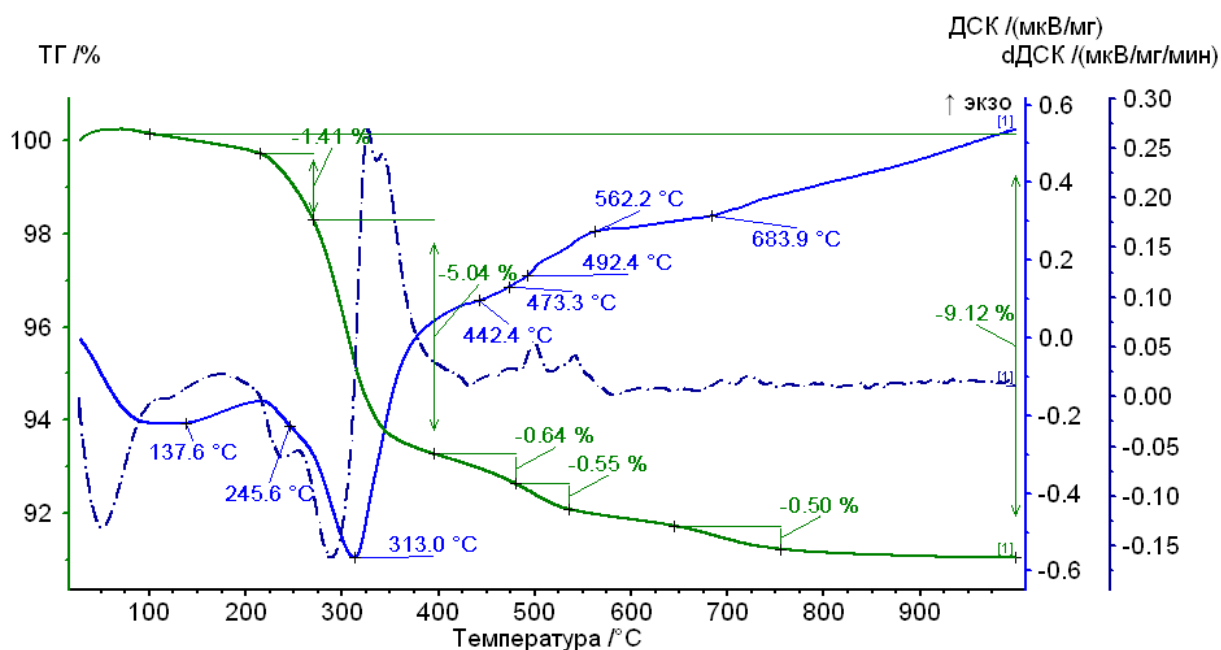


Рисунок 5 - Дериватограмма шлакощелочного вяжущего на основе шлака ферротитана с концентрацией затворителя 10% твердением при 80°С

Вдобавок имеются мелкие эндоэффекты с максимумами при 313, 442, 473, 492, 562, 683° С. В основном все они связаны с поэтапной потерей воды продуктами гидратации шлака. Общая потеря массы составила 9,12%.

Потеря воды гидросиликатами кальция:

$$1,41 + 5,04 = 8\text{H}_2\text{O}\uparrow$$

$$1,41 + 5,04 = 8\text{H}_2\text{O}\uparrow$$

$$m\text{C}_2\text{AH}_8 = 358 * 6,45 / 144 = 16,03$$

На дериватограмме, представленной на рисунке 6, образца третьего состава шлакощелочного вяжущего, с концентрацией затворителя 10% раствора КОН и температурой твердения 100° С удаление сорбционной воды при 60° С – эндоэффект. Также наблюдаются эндоэффекты с максимумами при 314, 395, 480, 645 и 718° С все они связаны с постепенной потерей воды продуктами гидратации шлака. При 850° - экзоэффект, характерный для кристаллизации продуктов дегидратации низкоосновных гидросиликатов кальция. Общая потеря массы цементного камня составила 9,87%, что является наибольшей потерей массы из всех образцов.

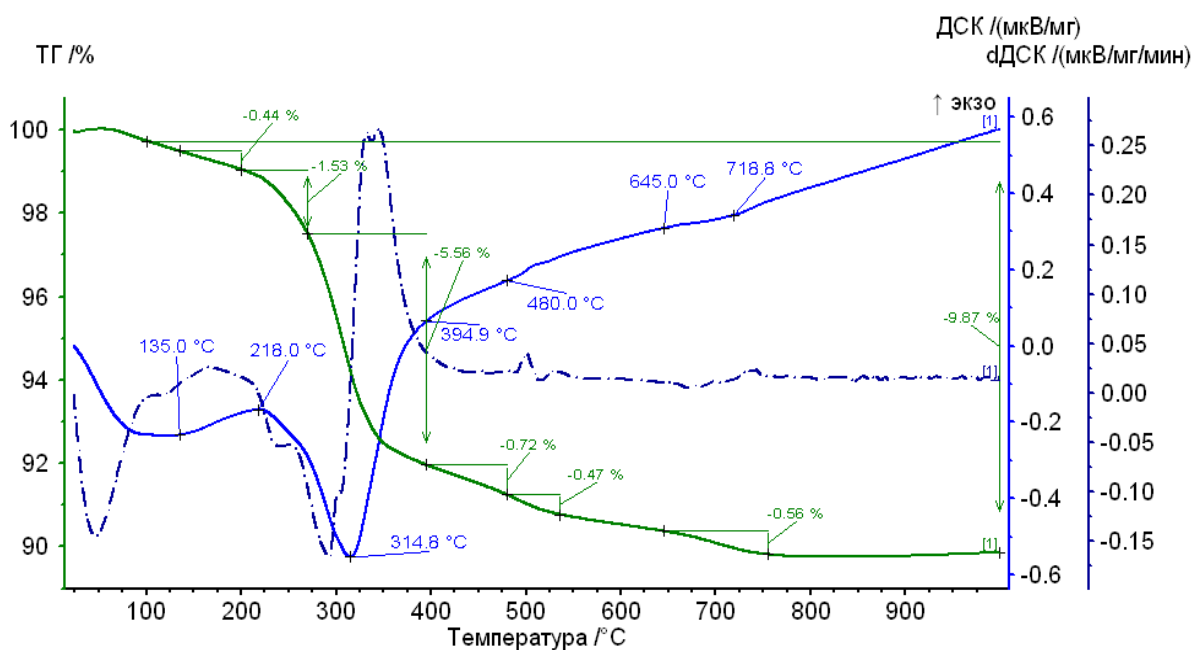


Рисунок 6 - Дериватограмма шлакощелочного вяжущего на основе шлака ферротитана с концентрацией затворителя 10% и твердением при 100°С

Потеря воды гидросиликатами кальция:

$$1,53 + 5,56 = 8\text{H}_2\text{O}\uparrow$$

$$1,53 + 5,56 = 7,09$$

$$m_{\text{C}_2\text{AH}_8} = 358 * 7,09 / 144 = 17,63$$

На дериватограмме четвертого образца (рис. 7) шлакощелочного вяжущего, с концентрацией затворителя 20% раствора КОН и температурой твердения 60° С видно равномерное удаление воды. Наибольшие потери при 60° С – эндоэффект, удаление сорбционной воды. Также наблюдаются эндоэффекты с максимумами при 299, 395, 480, 645 и 719° С в основном все они связаны с постепенной потерей воды продуктами гидратации шлака. При 850° - маленький экзоэффект, характерный для кристаллизации продуктов дегидратации низкоосновных гидросиликатов кальция. Общая потеря массы цементного камня составила 7,97%.

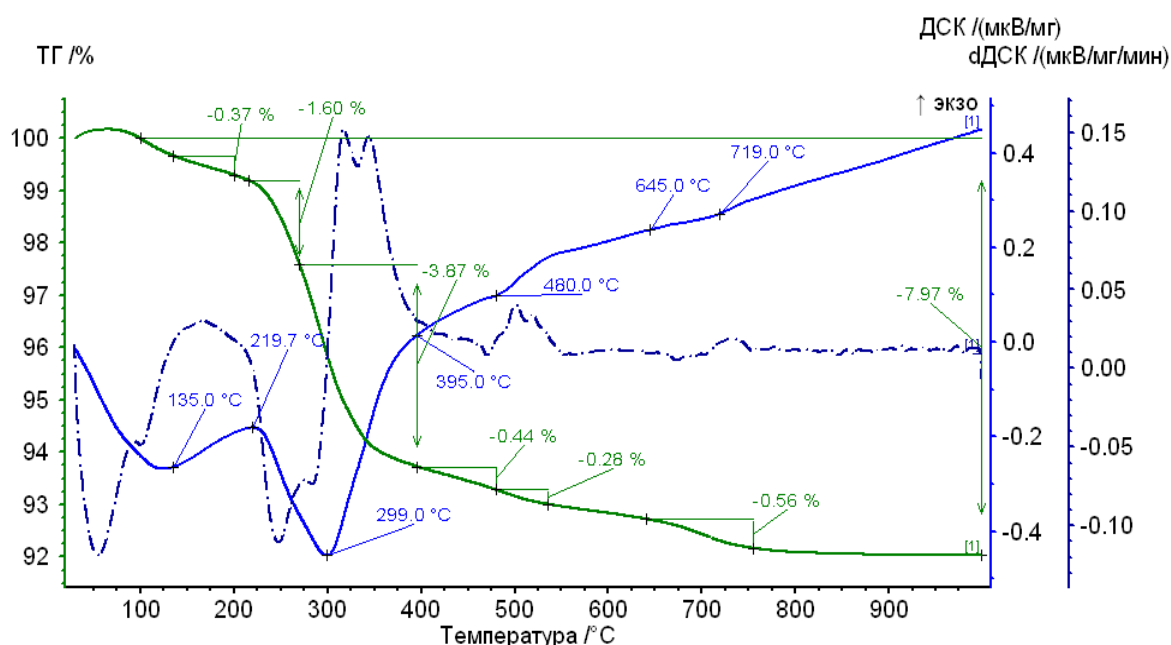


Рисунок 7 - Дериватограмма шлакощелочного вяжущего на основе шлака ферротитана с концентрацией затворителя 20% твердением при 60°С

Потеря воды гидросиликатами кальция составила:

$$1,60 + 3,87 = 8\text{H}_2\text{O}\uparrow$$

$$1,60 + 3,87 = 5,47$$

$$m_{\text{C}_2\text{AH}_8} = 358 * 5,47 / 144 = 13,59$$

На дериватограмме пятого образца (рис. 8) шлакощелочного вяжущего, с концентрацией затворителя 20% раствора КОН и температурой твердения 80° С наблюдается равномерное удаление воды. Наибольшие потери воды приходятся на пики 250-400° С. Эндоэффект с максимумом при 60° С, происходит удаление сорбционной воды. Также наблюдаются эндоэффекты с максимумами при 303, 395, 480, 645 и 708° С и слабый экзоэффект при 850° С. Общая потеря массы цементного камня составила 7,43 %.

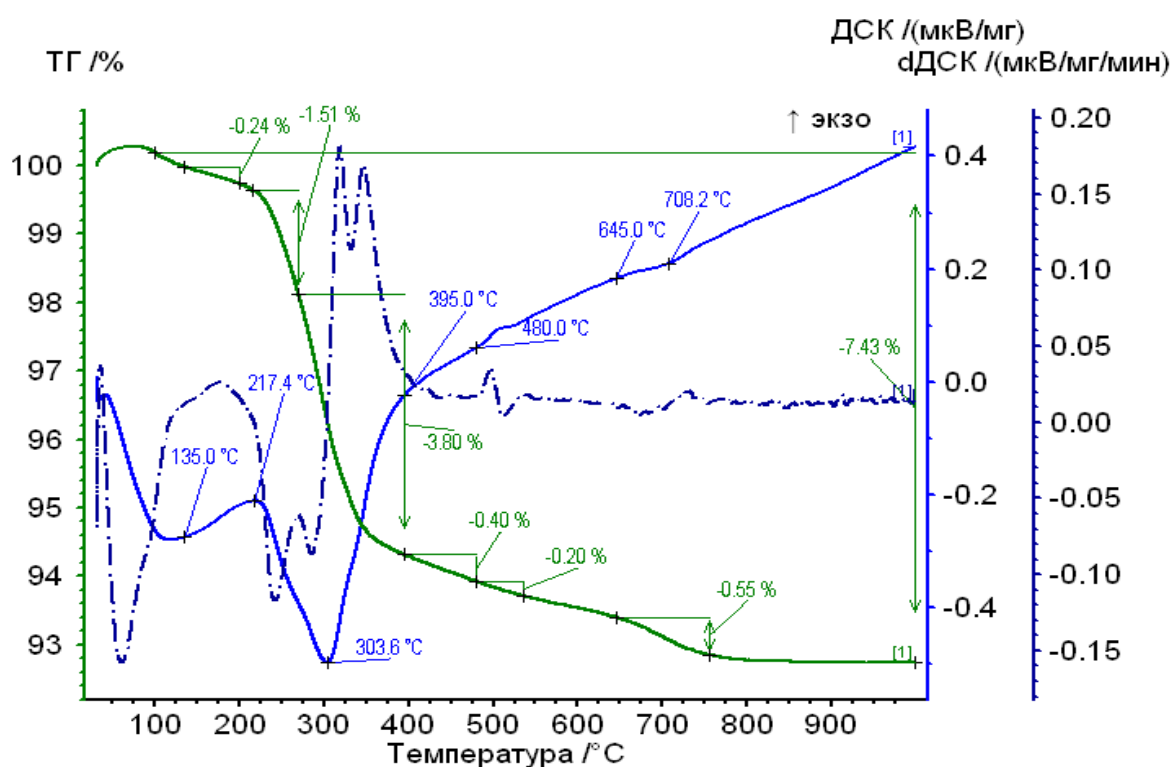


Рисунок 8 - Дериватограмма шлакощелочного вяжущего на основе шлака ферротитана с концентрацией затворителя 20% и твердением при 80°С

Потеря воды гидросиликатами кальция:

$$1,51 + 3,80 = 8\text{H}_2\text{O}\uparrow$$

$$1,51 + 3,80 = 5,31$$

$$m_{\text{C}_2\text{AH}_8} = 358 * 5,31 / 144 = 13,2$$

На дериватограмме шестого состава цементного камня (рис. 9), с концентрацией затворителя 20% раствора КОН и температурой твердения 100° С, наблюдается равномерное и плавное удаление воды. Наибольшие потери воды приходятся на пики 220-320° С. Эндоэффект с максимумом при 60° С, происходит удаление сорбционной воды. Также наблюдаются эндоэффекты с максимумами при 304, 395, 480, 645 и 718° С и слабый экзоэффект при 850° С. Общая потеря массы цементного камня составила 8,06 %.

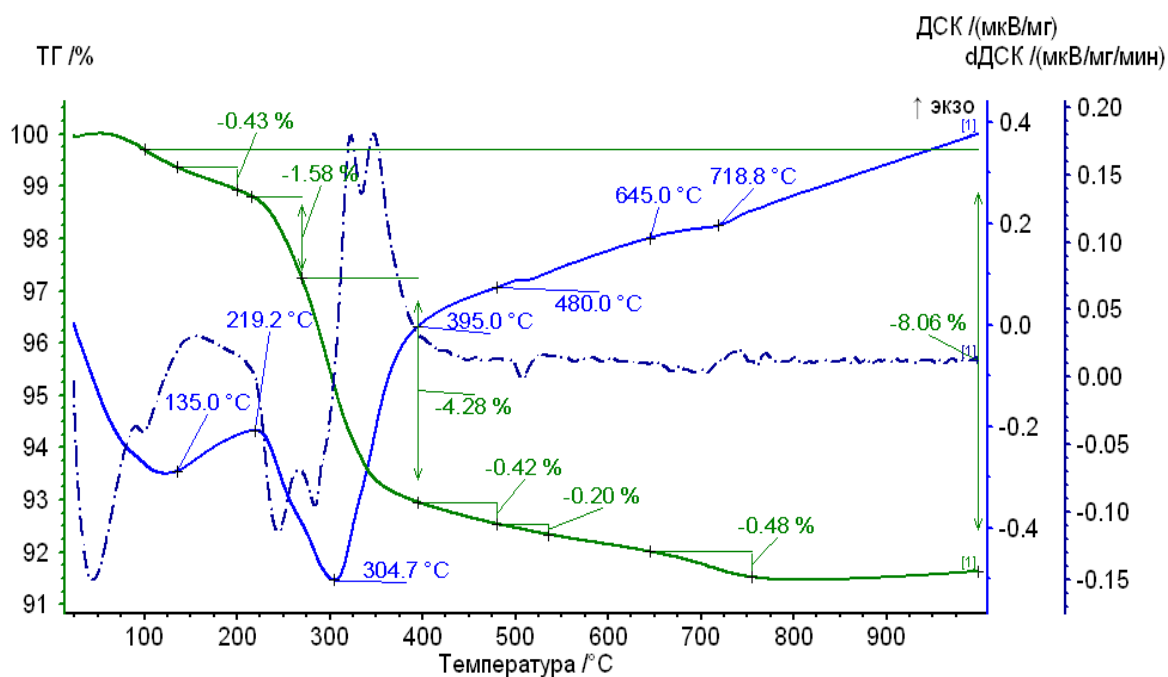


Рисунок 9 - Дериватограмма шлакощелочного вяжущего на основе шлака ферротитана с концентрацией затворителя 20% и твердением при 100°С

Потеря воды гидросиликатами кальция:

$$1,58 + 4,28 = 8\text{H}_2\text{O}\uparrow$$

$$1,58 + 4,28 = 5,86$$

$$m_{C_2AH_8} = 358 * 5,86/144 = 14,56$$

Дериватограмма седьмого состава цементного камня (рис. 10), с концентрацией затворителя 30% раствора КОН и температурой твердения 60° С, отображает равномерное и плавное удаление воды. Наибольшие потери воды приходятся на пики 250-390° С. Эндоэффект с максимумом при 60° С, происходит удаление сорбционной воды. Также наблюдаются эндоэффекты с максимумами при 297, 395, 480, 645 и 711° С и слабый экзоэффект при 850° С. Общая потеря массы образца составила 6,89 %.

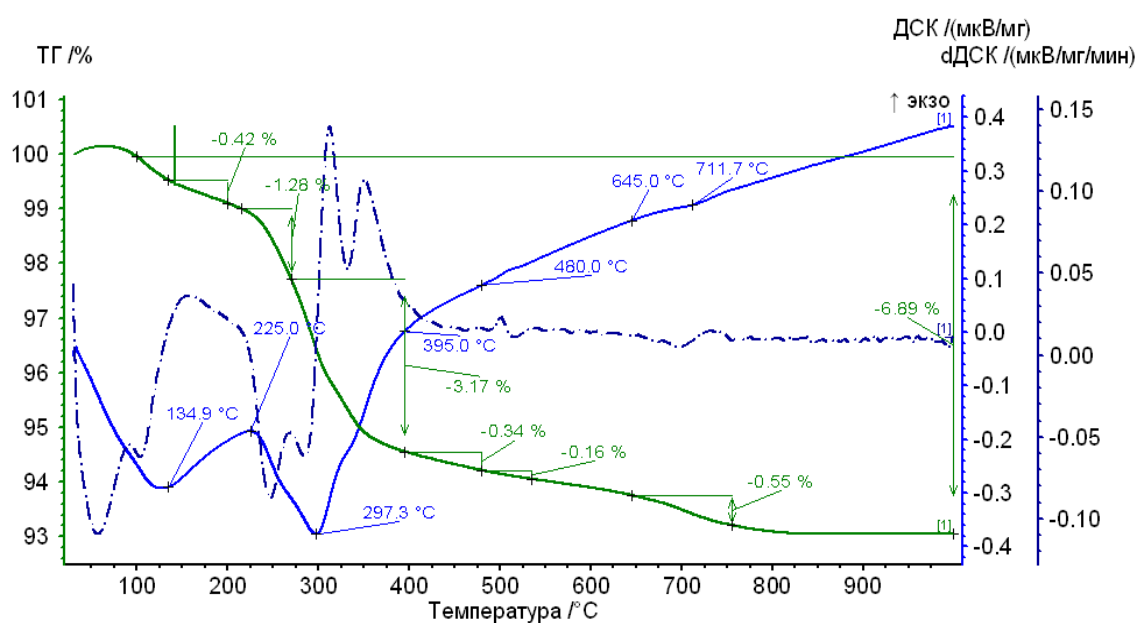


Рисунок 10 - Дериватограмма шлакощелочного вяжущего на основе шлака ферротитана с концентрацией затворителя 30% и твердение при 60°С

Потеря воды гидросиликатами кальция:

$$1,28 + 3,17 = 8H_2O \uparrow$$

$$1,28 + 3,17 = 4,45$$

$$m_{C_2AH_8} = 358 * 4,45/144 = 11,06$$

На дериватограмме восьмого образца шлакощелочного вяжущего (рис.11), с концентрацией затворителя 30% и температурой твердения 80°С, наблюдается равномерное и плавное удаление воды. Наибольшие потери воды приходятся на пики 250-320° С. Эндоэффект с максимумом при 60°С, происходит удаление сорбционной воды. Наблюдаются эндоэффекты с максимумами при 298, 395, 480, 645 и 685° С и слабый экзоэффект при 850° С. Общая потеря массы образца составила 7,37 %.

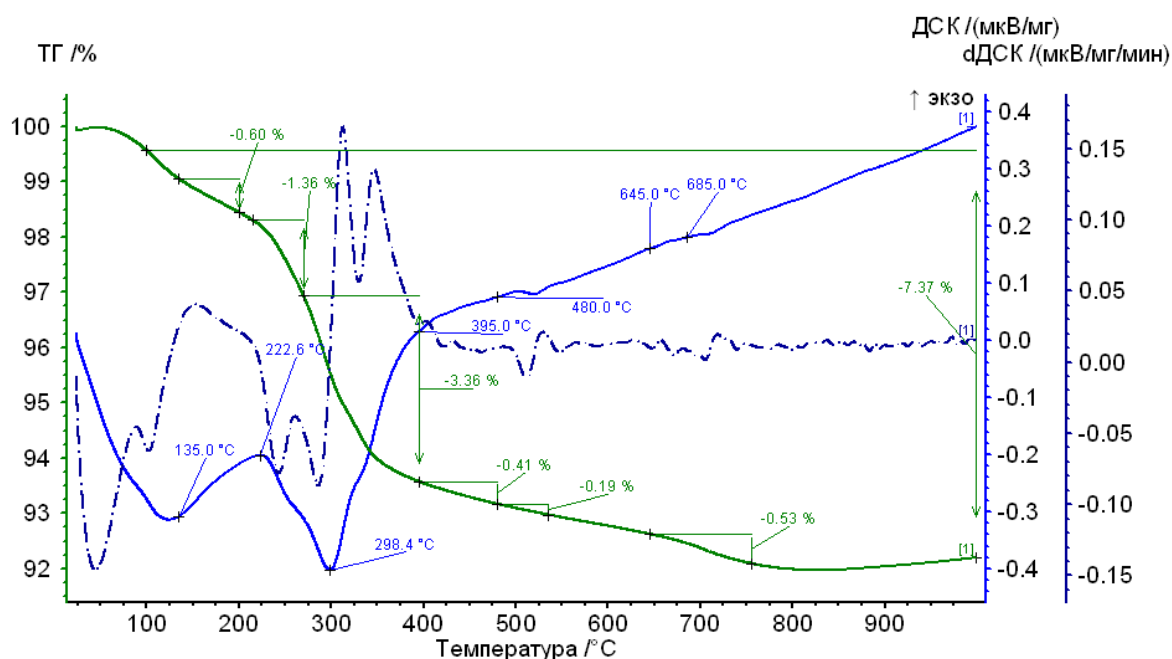


Рисунок 11 - Дериватограмма шлакощелочного вяжущего на основе шлака ферротитана с концентрацией затворителя 30% и твердением при 80°С

Потеря воды гидросиликатами кальция:

$$1,36 + 3,36 = 8\text{H}_2\text{O}\uparrow$$

$$1,36 + 3,36 = 4,72$$

$$m_{\text{C}_2\text{AH}_8} = 358 \cdot 4,72 / 144 = 11,73$$

На дериватограмме девятого состава шлакощелочного вяжущего (рис.12), с концентрацией затворителя 30% раствора КОН и температурой твердения 100° С, наблюдается равномерное и плавное удаление воды.

Наибольшие потери воды приходятся на пики 220-400° С. Происходит удаление сорбционной воды, при максимуме в 60° С - эндоэффект. В свою очередь также наблюдаются эндоэффекты с максимумами при 298, 395, 480, 645 и 705° С и слабый экзоэффект при 850° С. Общая потеря массы образца составила 6,35 %, самая маленькая потеря массы из всех составов цементного камня.

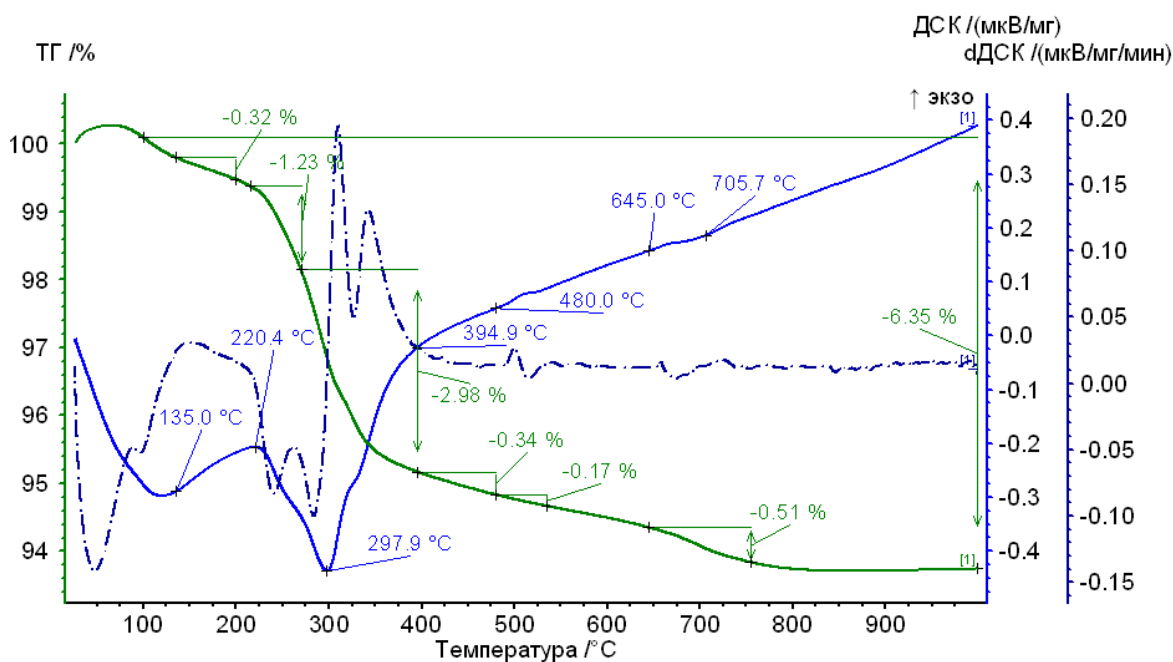


Рисунок 12 - Дериватограмма шлакощелочного вяжущего на основе шлака ферротитана с концентрацией затворителя 30% и твердением при 100°С

Потеря воды гидросиликатами кальция:

$$1,23 + 2,98 = 8\text{H}_2\text{O}\uparrow$$

$$1,23 + 2,98 = 4,21$$

$$m_{\text{C}_2\text{AH}_8} = 358 * 4,21 / 144 = 10,46$$

### 3.2 Шлак металлического хрома

Шлак металлического хрома содержит 75-85 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 6-12%  $\text{CaO}$ , 6-8 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 0,5-2 %  $\text{Na}_2\text{O}$ , до 1 %  $\text{SiO}_2$ , до 3%  $\text{MgO}$ . Основными минералами шлака являются высокоогнеупорные соединения: бонит, корунд, хромовая шпинель, натриевый  $\beta$ -глинозем с включениями металлической фазы,



небольшое количество  $Ca_2$ . Огнеупорность шлака составляет более  $1750\text{ }^{\circ}C$ .

На рентгенограмме цементного камня, полученного в результате твердения вяжущего из молотого шлака металлического хрома, затворенного раствором  $KOH$ , после сушки присутствуют (рисунок 13) пики интенсивных отражений непрореагировавших минералов шлака и собственно продуктов реакции. Минералы шлака представлены характерными для него соединениями – бонитом  $Ca_6$  (2,10, 2,60, 1,56, 1,37А), щелочесодержащим корундом (мощные отражения 11,02 и 2,10А), алюмомагнезимальной шпинели (небольшой интенсивности пики 1,43, 2,41, 2,49 А). Плохо идентифицируется хроммагнезиальная шпинель, так как пик 2,10 А широкий и имеет несколько вершин из-за наложения отражений других минералов.

Продукты взаимодействия щелочи и шлака алюминотермической выплавки металлического хрома (рисунок 13) прослеживаются  $Na,Al(SiO_3)_2 \cdot H_2O$  (интенсивный пик 5,64А, слабое отражение 2,98А), предположительно  $NaCa_4Al_3O_9$  (отражение 1,55А может быть как главным пиком данного соединения, так и второстепенным отражением одного из минералов шлака). Данное соединение является фазой, формирующейся в шлакощелочных вяжущих на основе алюмосиликатного стекла и на основе шамота. Кроме того, присутствует собственно непрореагировавшая щелочь (2,49А).

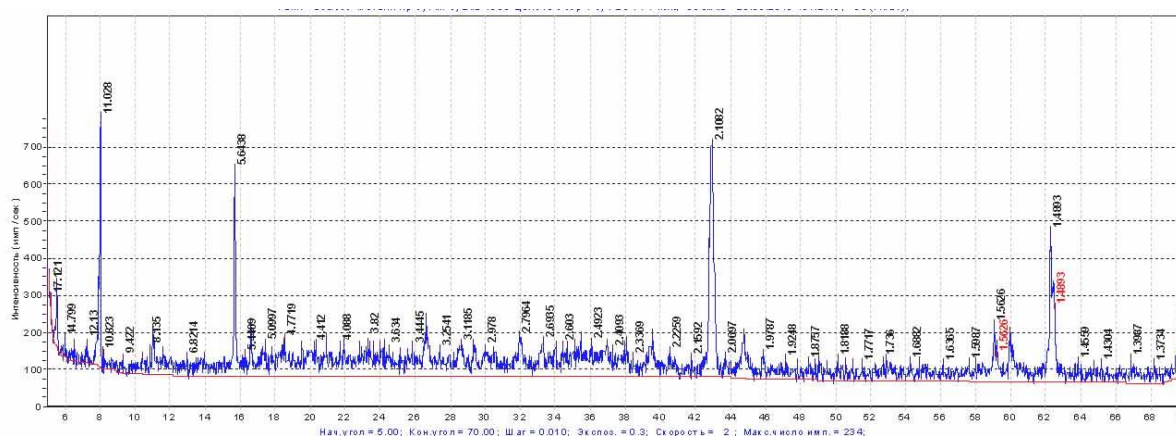


Рисунок 13 - Рентгенограмма шлакощелочного вяжущего на основе шлака металлического хрома, после твердения и сушки при  $100\text{ }^{\circ}C$

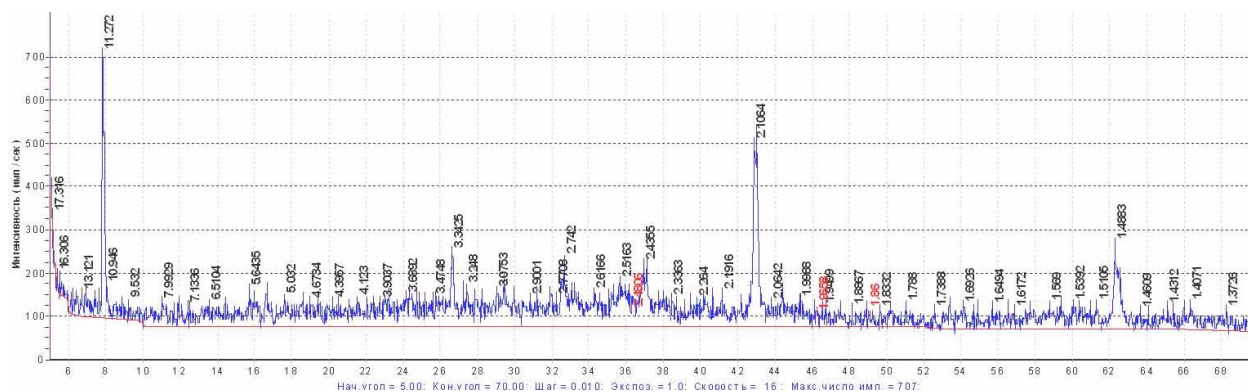


Рисунок 14 - Рентгенограмма шлакощелочного вяжущего на основе шлака металлического хрома, после твердения и нагрева до 300°С

При нагреве до 300°С наблюдаются сильные отражения минералов шлака (бонит, щелочесодержащий корунд, корунд) на рентгенограмме (рисунок 14), также имеются слабые отражения продуктов взаимодействия щелочи и шлака. Их интенсивность гораздо ниже (5,64, 2,90А), чем на рентгенограмме образца после сушки. Это соотносится с потерей ими химически связанной воды и частичным разложением. Каких-либо новых фаз не образуется.

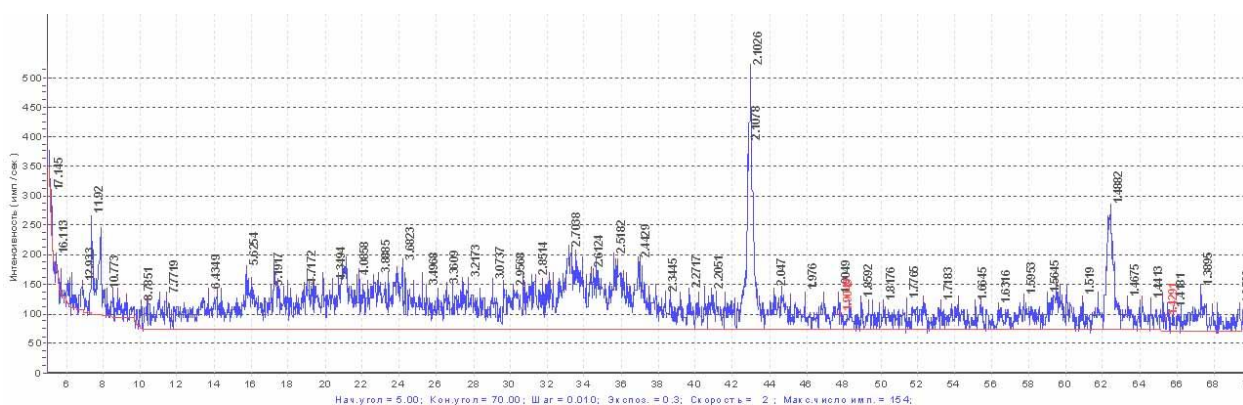


Рисунок 15 - Рентгенограмма шлакощелочного вяжущего на основе шлака металлического хрома, после твердения и обжига при 800°С

После обжига цементного камня при температуре 800°С (рисунки ,3.14) происходит полное исчезновение на рентгенограмме пиков отражений водных и безводных щелочесодержащих алюмосиликатов – вероятно, они переходят в стекловидную фазу.

Из чего следует, что в процессе нагрева происходит постепенное разложение щелочесодержащих силикатов и формирование керамической связки.

Также как и в случае шлака ферротитана произвели термический анализ шлакощелочного вяжущего на основе шлака металлического хрома.

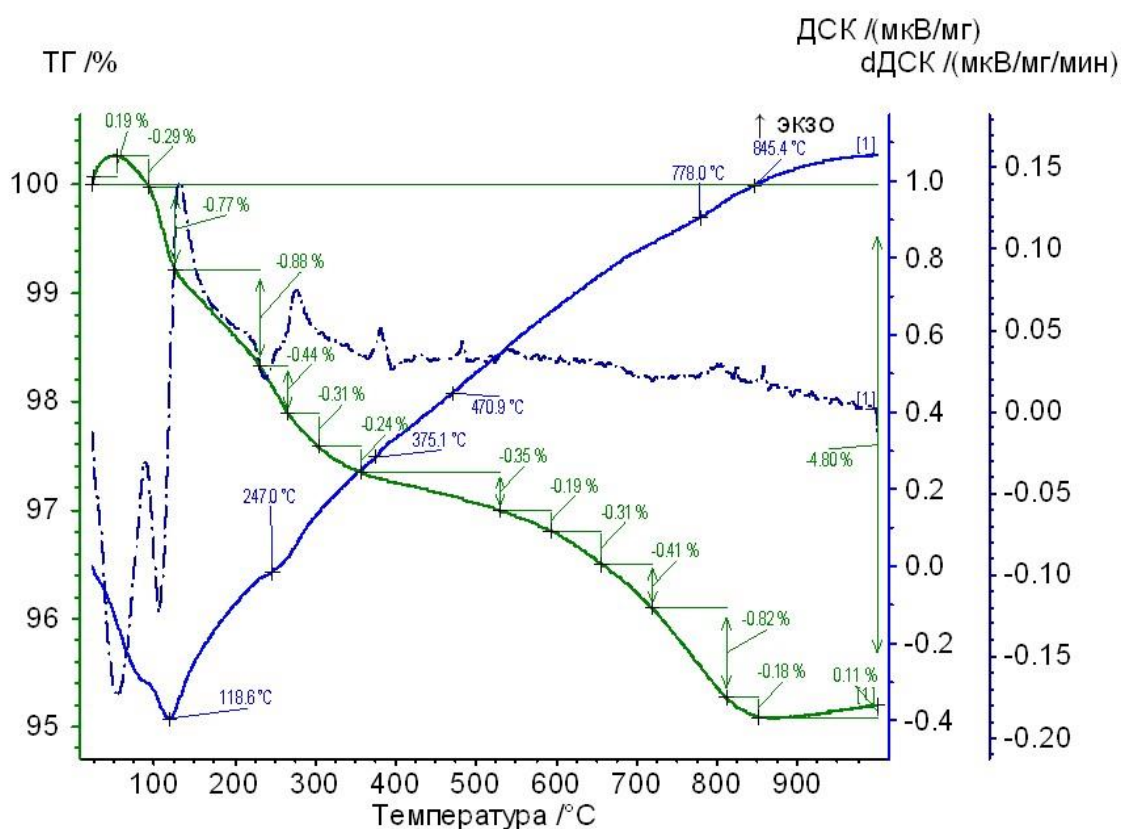


Рисунок 16 - Дериватограмма шлакощелочного вяжущего на основе шлака металлического хрома, твердение при 60 и 120°C

На дериватограмме шлакощелочного вяжущего на основе шлака ферротитана (рисунок 16) вода удаляется из цементного камня более равномерно, в сравнении с ферротитановым шлаком. В основном потери воды приходятся на интервалы 100-350°C и 600-850°C. При 60-120°C происходит удаление сорбционной воды – эндоэффект. Также имеется ряд других мелких эндоэффектов с максимумами при 247, 375, 470, 778 °C и слабый экзоэффект при 830°C. Все они связаны с постепенной потерей воды продуктами гидратации шлака в присутствии щелочи – щелочесодержащими

гидросиликатами кальция. Однозначно может быть идентифицирован эндоэффект при 778°C – это переход оксида железа из  $\alpha$  в  $\gamma$  форму. При 830°C – экзоэффект, соответствующий кристаллизации волластонита, характерный для гидросиликата кальция C-S-H (В) и вообще характерный для кристаллизации продуктов дегидратации тоберморита и других низкоосновных гидросиликатов кальция. Общие потери массы составили 4,80%.

### Выводы

1. Основными фазами в шлакощелочном вяжущем на шлаке ферротитана являются алюмомагнезиальная шпинель, щелочесодержащий корунд, перовскит, диалюминат кальция, бонит и ферротитан. При термическом анализе на дериватограмме наблюдаются пики при 850° С кристаллизации волластонита и образование гидрогранатов  $C_3AS_2H_2$  при температуре 470° С.

2. Продукты твердения шлакощелочного вяжущего на шлаке металлического хрома выявлены такие минералы как бонит, щелочесодержащий корунд, алюмомагнезиальная шпинель, хроммагнезиальная шпинель, продукты взаимодействия щелочи и шлака алюминотермической выплавки металлического хрома и слабое отражение  $NaCa_4Al_3O_9$ . При термическом анализе на дериватограмме наблюдаются пики при 778°C – это переход оксида железа из  $\alpha$  в  $\gamma$  форму. И при 830° Происходит кристаллизация волластонита.

3. В процессе нагрева до 800° С на рентгенограмме шлакощелочного вяжущего на основе шлака ферротитана происходит разложение щелочесодержащих алюмосиликатов, присутствуют только отражения фаз шлака – алюмомагнезиальная шпинель, бонит, щелочесодержащий корунд, перовскит.

В процессе нагрева шлакощелочного вяжущего на основе шлака хрома металлического происходит полное исчезновение пиков водных и безводных щелочесодержащих алюмосиликатов.

#### 4. ЖАРОСТОЙКИЕ БЕТОНЫ НА ОСНОВЕ АЛЮМОТЕРМИЧЕСКИХ ШЛАКОВ И ШАМОТНЫХ ЗАПОЛНИТЕЛЕЙ

##### 4.1 Жаростойкие бетоны на основе шлак ферротитана

Жаростойкий бетон является специальным материалом, который способен сохранять физико-механические свойства под воздействием высоких температур (до 1800°С) в установленных границах. Жаростойкие смеси успешно используются во многих сферах промышленного строительства, не уступая мелкоштучным огнеупорным материалам.

Жаростойкие бетоны ГОСТ 20910–90, по сравнению с обычными огнеупорными материалами, не нуждаются в специальном предварительном обжиге. Термообработку (обжиг), жаростойкий бетон, проходит при первом нагреве готовой конструкции, в момент пуска теплового агрегата. Шлакощелочные бетоны на вяжущем из шлаков алюмотермического производства не требуют обжига, твердение протекает в процессе термообработки (сушки) при 60-100С.

Для улучшения структуры и свойств цементного камня и повышения прочности конструкций, в вяжущее добавляют минеральные компоненты (бой магнезитового или шамотного кирпича, андезит, лессовидный суглинок, золу-унос и др.), обладающие необходимыми показателями огнеупорности. В данном случае – тонкомолотая добавка не вводится, функции добавки и вяжущего совмещены в молотом шлаке.

В качестве вяжущего использовали шлак ферротитана, так как прочностные показатели на нем выше, чем на шлаке металлического хрома.

Расход шлакощелочного вяжущего – уточняли пробными замесами. Концентрация затворителя – 30% (плотность 1,33 кг/м<sup>3</sup>), термообработка – 2 часа подъем температуры, 12 ч выдержка при 60 С, затем 12 ч выдержка при 100 С. Режим сушки был выбран ранее, по наибольшим показателям прочности при сжатии.

Смеси – жесткие, жесткость 35-40 с (марка Ж4).

Составы бетона приведены в таблице 9.

Таблица 9 – Составы бетона на шлаках

№	Материал	Расход компонентов, в зависимости от вида заполнителя	
		1	2
		из шлака металлического хрома	из шлака ферротитана
1	Шлак молотый	500	500
2	Шлак фр. 0-10	1785	1690
3	Раствор щелочи, 30%-ный	320	320
4	Итого	2605	2510

Смеси – жесткие, так как и вяжущее изучали на жестких смесях. Это вызвано тем, что щелочь взаимодействует со шлаком только по поверхности. Соответственно, необходима плотная упаковка, чтобы увеличить количество контактов между частицами вяжущего.

Свойства жаростойкого бетона приведены ниже в таблице 10.

Таблица 10 - Свойства бетона на шлакощелочном вяжущем

№ п/п	Характеристика	Состав	
		1	2
1	Средняя плотность после сушки, кг/м <sup>3</sup>	2425	2345

2	Предел прочности при сжатии, МПа	23	27
3	То же, после сушки, МПа	23	27
4	То же, после нагрева до максимальной температуры службы, МПа	18,3	23,4
5	Величина температурной усадки (-) или расширения (+) при максимальной температуре службы, %	-0,71	-0,76
6	Остаточная прочность при 800°C, %	71	76
7	Термическая стойкость при 800°C, водные теплосмены	17	28
8	Огнеупорность, °C	1690	1720
11	Предельная температура применения, °C	1350	1370

Огнеупорность разработанных бетонов достаточно высока – на основе шлака хрома металлического составляет 1690°C, а ферротитана 1720°C соответственно. Однако, температура применения много ниже - 1350°C для бетонов на основе шлака хрома металлического и для бетонов на шлаке ферротитана 1370°C.

Это объясняется тем, что большие дозировки щелочи дают высокие значения усадки и деформации под нагрузкой уже при 1350-1370C. Однако, данные показатели намного выше, чем у шлакощелочных бетонов на заполнителе из шамота.

## Выводы

## 5. ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ

### Технико-экономические показатели

В качестве исходных материалов были использованы: вяжущее из шлака ферротитана и гидроксида калия, заполнители – шлак металлического хрома и ферротитана, шамот.

Шлакощелочное вяжущее из шлака ферротитана и металлического хрома обладает высокими жаростойкими свойствам. Эти шлаки отличаются

высокой твердостью и являются абразивным материалом, их помол требует значительных энергозатрат.

Шлак металлического хрома содержит 75-85 %  $Al_2O_3$ , 6-12%  $CaO$ , 6-8 %  $Cr_2O_3$ , 0,5-2 %  $Na_2O$ , до 1 %  $SiO_2$ , до 3%  $MgO$ . Основными минералами шлака являются высокоооонеупорные соединения: бонит, хромовая шпинель, корунд, натриевый  $\beta$ -глинозем с включениями металлической фазы, небольшое количество  $CA_2$ . Огнеупорность шлака составляет более 1750 °С.

Шлак от выплавки ферротитана содержит  $Al_2O_3$  – 56-66,  $CaO$  – 16-24,  $MgO$  – 3-8,  $TiO_2$  – 8-20. Прочность шлака при сжатии более 100 МПа, огнеупорность 1450-1550 °С.

Таблица - Расход материала на бетон из шлака ферротитана

№	Материал	Расход, кг/м <sup>3</sup>
1	Шлак ферротитана молотый	500
2	Шлак ферротитана, фр. 0-10	1690
3	Раствор щелочи, 30%-ный	320
3	Итого	2510

Таблица – Расход и стоимость жаропрочного бетона на шлаке ферротитана

Вид материала	Расход, кг/м <sup>3</sup>		
	Количество материала на 1т, кг	Стоимость материала на 1т, руб.	Цена, руб.
Шлак ферротитана, молотый	500	6000	3000
Шлак ферротитана, фр.	1690	5000	8450



0-10			
Раствор щелочи, 30%-ный	320	14000	4480
Итого	2510	-	15930

Себестоимость полученного жаропрочного бетона на шлаке ферротитана составляет 15930 рублей.

Для сравнения стоимости жаропрочного бетона использовали бетон на шамоте.

Шамотные заполнители - огнеупорные материалы, используются для изготовления огнеупорных изделий, масс, смесей, мертелей, ремонта тепловых агрегатов, теплоизоляции и др.

По гранулометрическому составу шамотный заполнитель подразделяется на крупный (щебень), мелкий (песок) и тонкомолотую добавку (порошок). Температурный предел применения бетонов с шамотным заполнителем можно повысить до 1400°C, используя бетоны с низким содержанием цемента (тощие смеси) и огнеупорного шамота с 40 - 45 %  $Al_2O_3$ .

Жаростойкий шамотобетон изготавливают в виде монолитных конструкций или блоков крупного размера, это способствует ускорению строительства и ремонта объектов. Перед обожженными огнеупорными изделиями жаростойкие бетоны обладают некоторыми преимуществами. Одно из них – в монолитной футеровке из огнеупорного бетона отсутствуют швы. В случае использования бетонных шамотных блоков швы будут присутствовать, но их количество будет не таким большим.

Шамотобетон необходим при обмуровке энергокотлов и отделке промышленных печей. Он повышает производительность отраслей тяжелой промышленности: металлургии, энергетики, также используется при строительстве бытовых дымоходов и печей.

В качестве аналога для разработанного бетона на шлаке ферротитана рассмотрели бетон на шамоте. Состав бетона на шамоте представлен в таблице 12.

Таблица 12 – Расход материалов бетона на шамоте

№	Материал	Расход, кг/м <sup>3</sup>
1	Шамот молотый	380
2	Шамот, фр. 0-10 мм	1070
3	Шамот, фр. 0-1 мм	495
3	Раствор щелочи, 30%-ный	375
4	Итого	2320

В соответствии с расходом материалов произвели расчет себестоимости жаропрочного бетона на шамотном заполнителе.

Таблица – Расход и стоимость жаропрочного бетона на шамоте

Вид материала	Расход, кг/м <sup>3</sup>		
	Количество материала на 1т, кг	Стоимость материала на 1т, руб.	Цена, руб.
Шамот молотый	380	9000	3420
Шамот, фр. 0-10 мм	1070	7500	8025
Шамот, фр. 0-1 мм	495	7000	3465
Раствор щелочи, 30%-ный	375	14000	5250
Итого	2320	-	20160

Себестоимость жаропрочного бетона с добавлением шамота составляет 20160 рублей.

По данным, приведённым выше можно сделать выводы, что использование жаропрочного бетона на шлакощелочном вяжущем выплавки ферротитана является экономически выгодным и целесообразным. Так как себестоимость аналогичного жаропрочного бетона на шамоте составила 20160 рублей, а себестоимость бетона разработанного в данной работе на шлаке ферротитана составила 15930 рублей за тонну.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате данной работы были изучены виды шлакощелочного вяжущего, а также режимы их твердения. Были разработаны и подобраны оптимальные составы шлакощелочного вяжущего на основе алюмотермического шлака выплавки ферротитана и хрома металлического. Так же произвели физико-химический анализ процессов, протекающих при твердения шлакощелочного вяжущего на основе шлака ферротитана и металлического хрома, методами рентгенографического анализа и термическим анализом. И рассмотрели свойства полученного цементного камня, такие как прочность и жаростойкость.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Дворкин Л.И., Дворкин О.Л. Строительные материалы из отходов промышленности. Учебно-справочное пособие, 2007.
2. ГОСТ 20910 Бетоны жаростойкие
3. Легкий огнеупорный бетон 2005 г. В.А. Перфилов
4. Жаростойкий фосфатный газобетон с добавками отходов огнеупорного волокна В.А. Абызов, О.А. Клинов 2011 г.
5. Жаростойкий бетон на шлакощелочном вяжущем и заполнителях из шамота и высокоглиноземистых шлаков алюминотермического производства Ахтямов Р.Р., Трофимов Б.Я.
6. Материаловедение ферросплавных алюминотермических шлаков 2012 г. В.М. Рытвин, к.э.н. В.Г. Григорьев
7. Геополимерные вяжущие: отличительные особенности и перспективы С.А. Шахов, Н.С. Ключникова 2014
8. ГОСТ 23037-99 Заполнители огнеупорные. Технические условия.
9. Технология бетонов. Учебник Ю. М. Боженков - М.: издательство АСВ, 2002.
10. Шлакощелочные цементы и бетоны. Глуховский В.Д., Пахомов В.А. 1978
11. Есть ли будущее у шлакощелочных бетонов? Статья Краснов Б.Г.
12. «Минеральные вяжущие вещества» А.В. Волженский 1986
13. Материаловедение ферросплавных Алюминотермических шлаков. В.М. Рытвин, к.э.н. В.Г. Григорьев, 2012 г.
14. Перепелицын В.А., Рытвин В.М., Кормина И.В., Игнатенко В.Г. Состав и свойства главных разновидностей алюминотермических шлаков ОАО «Ключевский завод ферросплавов» // Новые огнеупоры. 2006. № 9. С. 15–20.