

УДК 625.861

**Т.И. Косаев<sup>1</sup>, К.Е. Иманалиев<sup>1\*</sup>, Б. Леска<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>магистрант, ЮКУ им. М. Ауезова, Шымкент, Казахстан

<sup>1</sup>к.т.н., доцент, ЮКУ им. М. Ауезова, Шымкент, Казахстан

<sup>2</sup>доктор наук, профессор, Университет Адама Мицкевича в Познани, Познань, Польша

\*Автор для корреспонденции: ke.imanaliev@mail.ru

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ШЛАКОЩЕЛОЧНЫХ ВЯЖУЩИХ КОМПОЗИЦИЯХ НА ОСНОВЕ ДОМЕННЫХ И ФОСФОРНЫХ ГРАНУЛИРОВАННЫХ ШЛАКОВ**

### **Аннотация**

В инновационном индустриальном развитии Казахстана в условиях непрерывного роста промышленных производств и потребления природного минерального сырья. Проблема эффективного и целесообразно использования техногенных промышленных отходов имеет важное значение. Актуальной проблемой обусловленной недостаточностью и невосполнимостью месторождений природных сырьевых материалов является усложнением горногеологических условий залегания рудных тел и удорожанием стоимости их добычи, ухудшением количественного и качественного минералогического состава добываемых из недр руд, удорожанием цен сырья на мировом рынке, негативным влиянием на окружающую среду накапливаемых техногенных отходов и т.д. Применение доменных и фосфорных гранулированных шлаков в производстве композиционных вяжущих и бетонов на их основе позволяет сберечь ценное природное сырье, минимизировать вред, наносимый окружающей среде и снизить выбросы в атмосферу.

**Ключевые слова:** индустриальное развитие Казахстана, шлаки, физико-химические процессы.

### **Введение**

Для установления возможности получения вяжущих композиций на основе фосфорного и доменного гранулированных шлаков, нами рассматривались основные физико-химические процессы взаимодействия между компонентами и фазовый состав новообразований.

Учитывая результаты [2,3], которые показали, что управлять процессами структурообразования шлакощелочных вяжущих систем могут регулироваться введением добавок, применяемых с целью изменения основности алюмосиликатного или щелочного компонента, исследования проводились на образцах, вяжущего теста нормальной густоты, подвергнутых тепловлажностной обработке.

Гранулированный доменный шлак в основном состоит из стекла (70÷90%), встречается кристаллическая фаза из геленита и белита [1].

### **Материалы и методы**

В работе использовались следующие материалы и методы исследований:

Объекты исследования: гранулированный доменный шлак, фосфорный шлак, портландцемент (добавка 5%).

Щелочные компоненты: натриевое жидкое стекло, хромпик, водный раствор содосульфатной смеси, а также их комбинации.

Методы исследования:

Рентгенофазовый анализ (РФА) — для определения фазового состава новообразований.

Дифференциально-термический анализ (ДТА) — для изучения термических эффектов и потери массы.

Дериватография — для оценки дегидратации и фазовых превращений.

Условия твердения: образцы вяжущего теста нормальной густоты подвергались

тепловлажностной обработке.

### Результаты и обсуждение

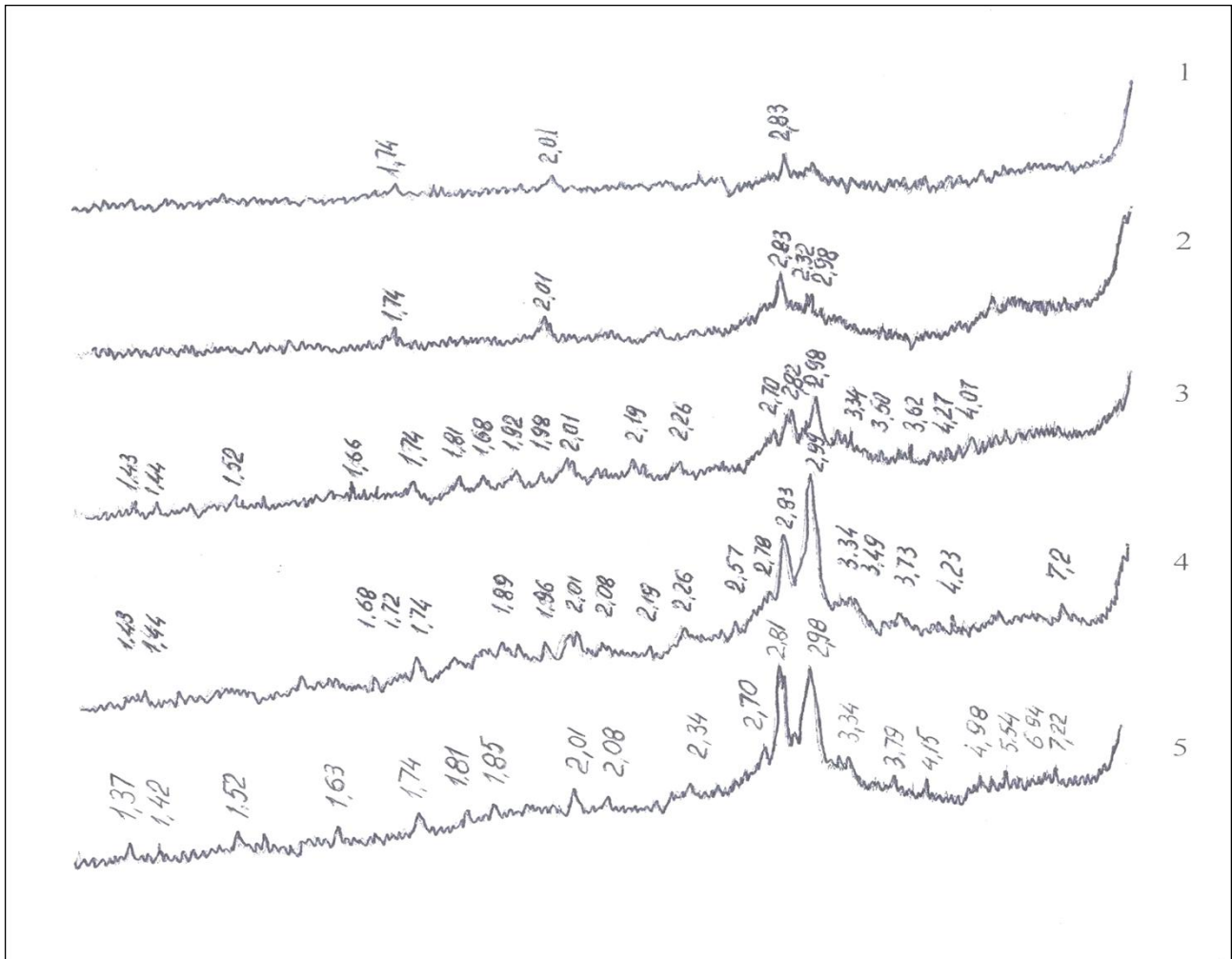
Согласно данным рентгенофазового анализа следует (рис. 3.1, кр. 2) что при твердении вяжущей композиции из доменного гранулированного шлака, затворенного натриевым жидким стеклом в сочетании с хромпиком, рефлексы, наблюдаемые на рентгенограмме с  $d = 4,76; 3,34; 2,81; 2,7; 2,01 \text{ \AA}$ , указывают на наличие гидросиликатов кальция типа  $\text{Ca}_7(\text{SiO}_4)(\text{SiO}_2\text{O}_7) \cdot (\text{OH})_2$ , а линии с  $d = 2,98; 2,01; 1,74 \text{ \AA}$  и  $d = 3,34; 2,70; 2,47; 2,01 \text{ \AA}$  - на наличие, соответственно, фашагита и гмеленита. Также встречаются линии с  $d = 4,74; 3,34; 2,80; 2,7; 2,01 \text{ \AA}$ , относящиеся соответственно к деллаиту -  $\text{Ca}_6(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2$ .

О присутствии таких новообразований в продуктах гидратации свидетельствуют эндотермические эффекты на кривых дериватограммы при температурах 180 и 700 °С, соответствующие к дегидратации гидросиликатов кальция. При этом основная часть потери массы происходит до температуры 700 °С и составляет 11,98%, (рис. 2, кр.2).

Как показывают данные рентгенофазового анализа (рис.1, кр.3), в вяжущей композиции состоящего из доменного шлака с 5% портландцемента гидратированного с водным раствором хромпика, образуются гиллебрандит и жисмондин, о наличии которых указывают линии соответственно с  $d=2,98; 2,83; 2,26; 1,97; 1,88; 1,74; 1,66; 1,52; 1,43 \text{ \AA}$  и с  $d=4,67; 4,24; 3,34; 2,98; 2,7; 2,01; 1,91 \text{ \AA}$ . А также линии с  $d=3,53; 3,08; 2,98; 2,81; 2,26; 1,66 \text{ \AA}$  и с  $d=4,67; 3,21; 2,95; 2,73; 2,26; 2,16; 2,01; 1,65 \text{ \AA}$  указывают соответственно о вероятности присутствия тоберморита и конкринита ( $\text{Na}_6\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{CO}_3)_{22} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).

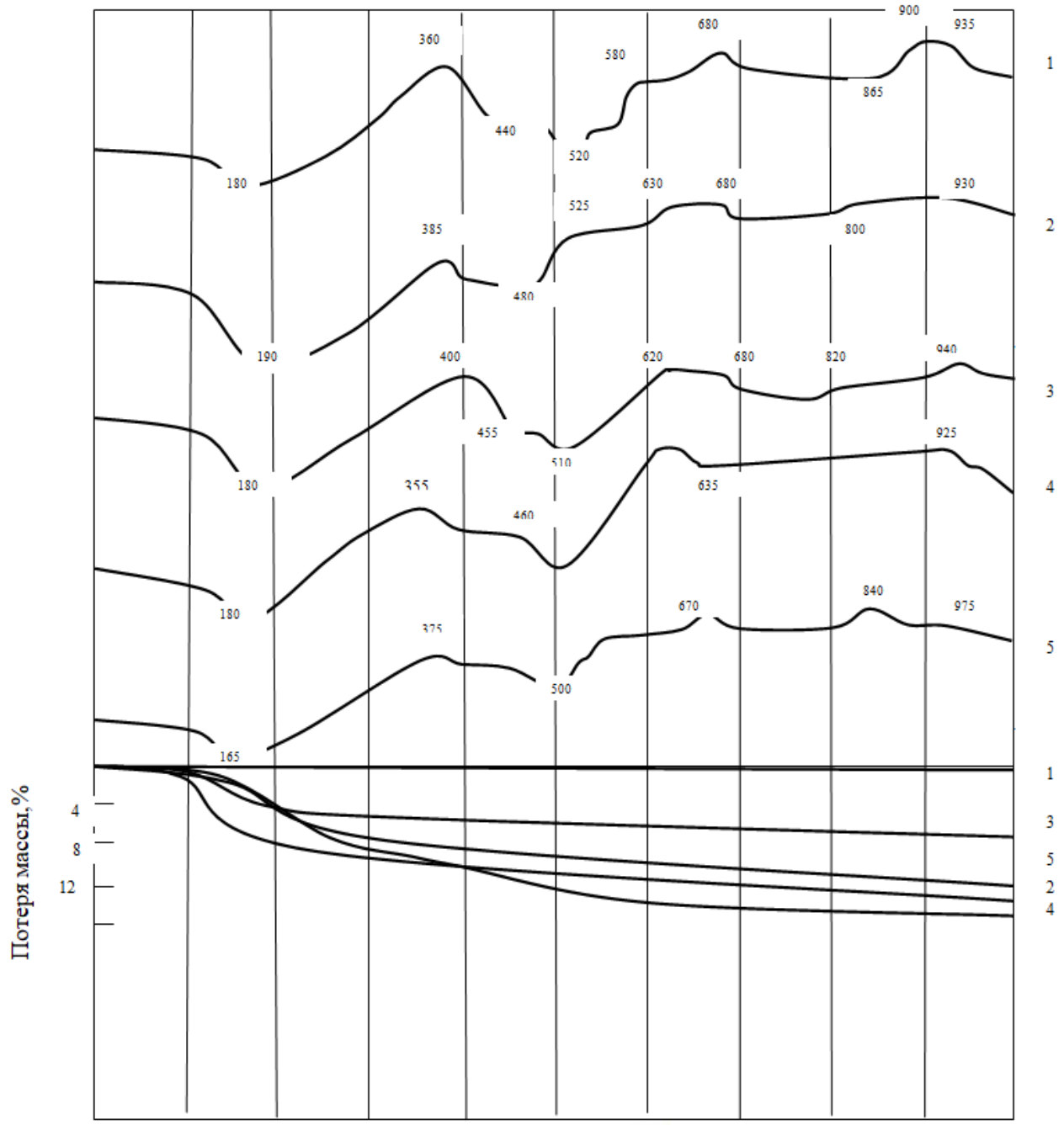
Полученные результаты ДТА (рис.2, кр.3) подтверждают рентгенофазового анализа, из которого следует, что при температуре 180°С наблюдается эффект дегидратации гидроалюмосиликатов кальция. Эффекты при температуре 680 ÷ 820 °С указывают на разложение гидроалюмосиликатов кальция с кристаллизацией волластанита [4]. При этом общая потеря массы составляет 7,42%.

При затворении доменного гранулированного шлака водным раствором содосульфатной смеси, согласно рентгенограмме (рис.1, кр. 4) фазовый состав продуктов гидратации шлакощелочного вяжущего представлен жисмондином ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) и тоберморитом ( $\text{Ca}_5(\text{OH})_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), о наличии которых указывают линии соответственно с  $d=7,22; 4,98; 3,34; 2,98; 2,88; 2,7; 2,34; 2,01; 1,85; 1,81 \text{ \AA}$  и  $d=2,98; 2,81; 2,08; 1,85; 1,74; 1,37 \text{ \AA}$ . Также встречаются линии указывающие о вероятности наличия низкоосновных гидроалюмосиликатов кальция типа  $\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и пектолита ( $\text{NaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{OH}$ ).



1 – исходный шлак; 2 – то же, гидратированный с жидким стеклом в сочетании с хромпиком; 3 – то же, с добавкой 5% ПЦ и гидратированный хромпиком; 4 – то же, гидратированный с содосульфатной смесью; 5 – то же, гидратированный с жидким стеклом в сочетании с содосульфатной смесью.

Рисунок 1. Рентгенограммы вяжущих композиций на основе доменного гранулированного шлака.



1 – исходный шлак; 2 – то же, гидратированный с жидким стеклом в сочетании с хромпиком; 3 – то же, с добавкой 5% ПЦ и гидратированный хромпиком; 4 – то же, гидратированный с содосульфатной смесью; 5 – то же, гидратированный с жидким стеклом в сочетании с содосульфатной смесью.

Рисунок 2. Термограммы вяжущих композиций на основе гранулированного доменного шлака.

Полученные данные дифференциально-термического анализа (рис.2, кр.4) также подтверждают результаты рентгенофазового анализа.

Полученные данные свидетельствуют о том, что рассмотренные композиции также обладают вяжущими свойствами. Интенсивная потеря массы происходит в интервале 100 – 750

°С. В этом интервале происходит удаление гидратной воды, о чем свидетельствует потеря массы, которая составляет 10,4%, а при этом общая потеря массы равна 11,76%.

Полученные данные рентгенофазового анализа (рис.1, кр.5), продуктами гидратации шлакощелочного вяжущего из доменного шлака, затворенного щелочным компонентом, состоящим из жидкого стекла в сочетании водного раствора содосульфатной смеси, представлены жисмондином и гиллебрандитом. А линии с  $d = 3,4; 2,73; 2,47; 1,96; 1,89; 1,74\text{Å}$  и линии с  $d = 4,1; 2,88; 2,62\text{Å}$  указывают на образование соответственно арагонита и натролита ( $\text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

Полученные данные ДТА этого состава, вяжущего показывают, что имеющиеся эндоэффекты 165 и 550 °С характеризуют на дегидратацию гидроалюмосиликатов кальция. Экзоэффекты при 840 °С указывают на декарбонизацию арагонита (рис.2, кр.5). При этом общая потеря массы составляет 11,88%.

Рентгенографические исследования фосфорного шлака не дают четких дифрактограмм из-за аморфности гранулированного шлака. На термограмме шлака появляются два пика – эндоэффект при 780°С, связанный с размягчением стекла и экзоэффект при 925°С, обусловленный его кристаллизацией в  $\alpha\text{-CS}$ .

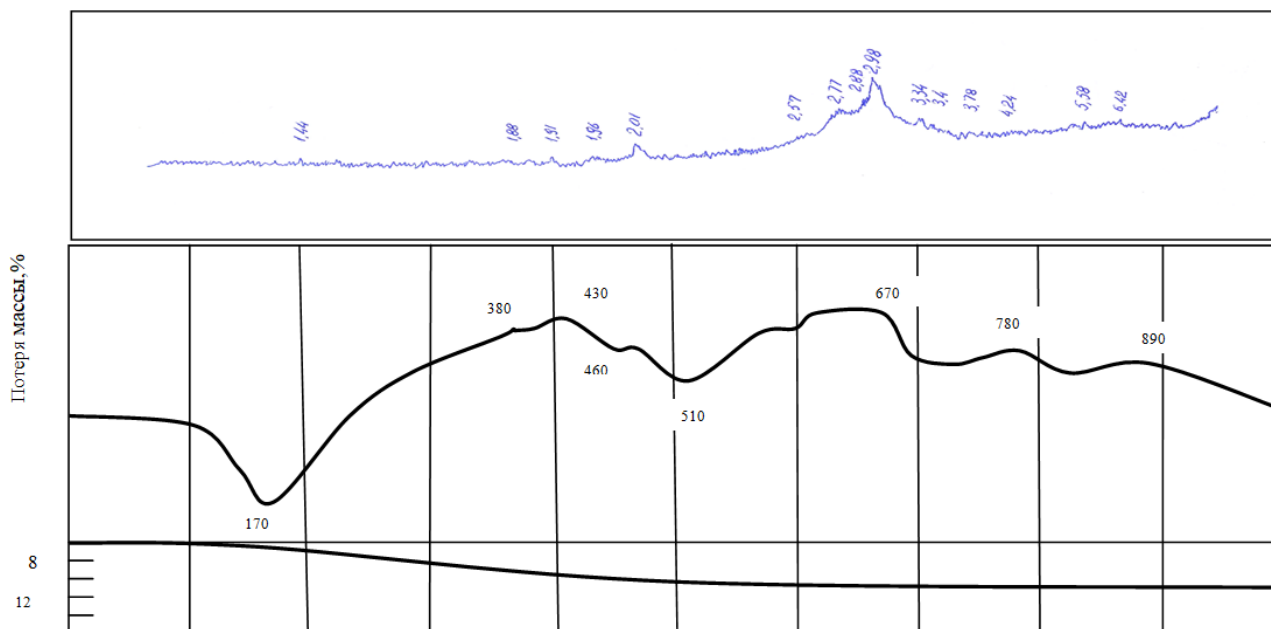


Рисунок 3. Рентгенограмма (а) и дериватограмма (б) вяжущей композиции на основе фосфорного шлака с 5% портландцемента, затворенный водным раствором хромпика.

При рассмотрении вяжущей композиции на основе фосфорного шлака с добавкой 5% портландцемента, затворенный водным раствором хромпика, установлено (рис.3), что продуктами взаимодействия в изучаемой системе являются низкоосновные гидросиликаты кальция типа жисмондина, тоберморита, а также кальцит.

### Выводы

Таким образом, экспериментальные данные, полученные в результате изучения комплексными методами физико-химического исследования продуктов, взаимодействия шлаков и сульфатсодержащего щелочного компонента показали, что фазовый состав новообразований определяется видом шлака, добавки.

Введение портландцемента в состав вяжущей композиции ускоряет процесс

возникновения новообразований.

Фазовый состав продуктов гидратации исследуемых вяжущих композициях представлен низкоосновными гидросиликатами и гидроалюмосиликатами кальция, кальцитом, арагонитом, щелочными новообразованиями, аналогами природных низкоосновных цеолитов, наличие которых предопределяет высокие физико-механические свойства вяжущих композиций на их основе.

Полученные результаты физико-химических исследований позволяют сделать вывод о том, что изучаемые вяжущие композиции на основе доменного и фосфорного гранулированного шлаков и сульфатсодержащем щелочном компоненте обладают вяжущими свойствами.

### Список литературы

1. Куртаев А.С., Естемесов З.А. Композиционные материалы на основе неорганических вяжущих веществ. Алматы: Наука, 1998, 201 с.
2. Кривенко П.В. Специальные шлакощелочные цементы. Киев: Будивельник, 1992, 192 с.
3. Естемесов З.А., Сейтжанов С.С., Жунисов С.Ж., Урлибаев Ж.С., Махамбетова У., Куртаев А.К. Фосфорношлаковые вяжущие и бетоны. Под общей редакцией доктора технических наук З.А. Естемесова. Алматы: НИИСтромпроект, 1997, 456 с.
4. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ: Учеб. Пособие. М.: Высш. школа, 1981, 335 с.
5. Волженский А. В. Минеральные вяжущие вещества. Учеб. для вузов. - 4-е изд., перераб. и доп. М.: Стройиздат, 1986, 464с
6. Баженов Ю. М. Бетонполимеры. М.: Стройиздат, 1983, 472 с.
7. Гринин А.С. Промышленные и бытовые отходы: Хранение, утилизация, переработка. М.: ФАИР-ПРЕСС, 2002, 336 с.

### References

1. Kurtaev A.S., Estemesov Z.A. Kompozicionnye materialy na osnove neorganicheskikh vyazhushchih veshchestv. Almaty: Nauka, 1998, 201 s.
2. Krivenko P.V. Special'nye shlakoshchelochnye cementy. Kiev: Budivel'nik, 1992, 192 s.
3. Estemesov Z.A., Sejtzhanov S.S., Zhunisov S.ZH., Urlibaev ZH.S., Mahambetova U., Kurtaev A.K. Fosfornoshlakovye vyazhushchie i betony. Pod obshchej redakciej doktora tekhnicheskikh nauk Z.A. Estemesova. Almaty: NIИstromproekt, 1997, 456 s.
4. Gorshkov V.S., Timashev V.V., Savel'ev V.G. Metody fiziko-himicheskogo analiza vyazhushchih veshchestv: Ucheb. Posobie. M.: Vyssh. shkola, 1981, 335 s.
5. Volzhenskij A. V. Mineral'nye vyazhushchie veshchestva. Ucheb. dlya vuzov. - 4-e izd., pererab. i dop. M.: Strojizdat, 1986, 464s
6. Bazhenov YU. M. Betonopolimery. M.: Strojizdat, 1983, 472 s.
7. Grinin A.S. Promyshlennye i bytovye othody: Hranenie, utilizaciya, pererabotka. M.: FAIR-PRESS, 2002, 336 s.

**Т.И. Косаев<sup>1</sup>, К.Е. Иманалиев<sup>1\*</sup>, Б. Леска<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>магистрант, М. Әуезов атындағы ОҚУ, Шымкент, Қазақстан

<sup>1</sup>к.т.н., доцент, М. Әуезов атындағы ОҚУ, Шымкент, Қазақстан

<sup>2</sup>ҒЫЛЫМ докторы, профессор, Адам Мицкевич университеті, Познань, Познань, Польша

**\*Корреспондент авторы:** ke.imanaliev@mail.ru

## **ДОМНА ЖӘНЕ ФОСФОР ТҮЙІРШІКТІ ҚОЖДАР НЕГІЗІНДЕ ҚОЖ СІЛТІЛІ ТҮТҚЫР КОМПОЗИЦИЯЛАРДАҒЫ ӨЗАРА ӘРЕКЕТТЕСУ ПРОЦЕСТЕРІН ЗЕРТТЕУ**

### **Түйін**

Қазақстанның инновациялық индустриялық дамуында өнеркәсіптік өндіріс пен табиғи минералды шикізатты тұтынудың үздіксіз өсуі жағдайында. Техногендік өндіріс қалдықтарын тиімді және мақсатқа сай пайдалану проблемасы үлкен маңызға ие. Табиғи шикізат кен орындарының жеткіліксіздігі мен алмастырылмауынан туындайтын өзекті проблема - кен денелерінің пайда болуының тау-кен-геологиялық жағдайларының күрделенуі және оларды алу құнының көтерілуі, жер қойнауынан өндірілген кендердің сандық және сапалық минералогиялық құрамының нашарлауы, әлемдік нарықтағы шикізат бағаларының өсуі, өндірістік қалдықтар мен қоршаған ортаға кері әсері т.б. Доменді және фосфорлы түйіршікті қождарды композициялық байланыстырғыштар мен олардың негізінде жасалған бетондар өндірісінде қолдану құнды табиғи шикізатты үнемдеуге, қоршаған ортаға зиянды азайтуға және атмосфераға шығарындыларды азайтуға мүмкіндік береді.

**Кілттік сөздер:** Қазақстанның индустриялық дамуы, қождар, физика-химиялық процестер.

**T.I. Kosaev<sup>1</sup>, K.Ye. Imanaliev<sup>1\*</sup>, B. Leska<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Master's student, M. Auezov SKU, Shymkent, Kazakhstan

<sup>1</sup>Cand.Tech.Sci., Associate Profesor, M. Auezov SKU, Shymkent, Kazakhstan

<sup>2</sup>Doctor of Sciences, Professor, Adam Mickiewicz University in Poznan, Poznan, Poland

**\*Corresponding author's email:** ke.imanaliev@mail.ru

## **INVESTIGATION OF INTERACTION PROCESSES IN SLAG-ALKALI BINDER COMPOSITIONS BASED ON BLAST FURNACE AND PHOSPHOROUS GRANULAR SLAGS**

### **Abstract**

In the innovative industrial development of Kazakhstan in the conditions of continuous growth of industrial production and consumption of natural mineral raw materials. The problem of efficient and expedient use of man-made industrial waste is of great importance. An urgent problem caused by the insufficiency and irreplaceability of deposits of natural raw materials is the complication of the geological conditions of the occurrence of ore bodies and the rise in the cost of their extraction, the deterioration of the quantitative and qualitative mineralogical composition of ores mined from the subsoil, the rise in prices of raw materials in the world market, the negative impact on the environment of accumulated industrial waste and etc. The use of blast-furnace and phosphorus granular slags in the production of composite binders and concretes based on them allows you to save valuable natural raw materials, minimize harm to the environment and reduce emissions into the atmosphere.

**Keywords:** industrial development of Kazakhstan, slags, physico-chemical processes.