

УДК 661.327

ЭНЕРГЕТИКА ДОМЕННОГО ГРАНУЛИРОВАННОГО ШЛАКА

А.А. КУЧЕРЕНКО, доктор техн. наук, профессор, Одесская государственная академия строительства и архитектуры, Украина

Ключевые слова: цемент, шлак, состав, оксид, расчет, масса заряд, связь, энергетика

Keywords: cement, slag, composition, oxide, calculation, mass charge, bond, energy

По данным химического состава и с учетом электрического строения атомов изучены термодинамические характеристики доменного гранулированного шлака как исходного сырья для шлакопортландцементов или добавки к цементам любого вида и как уже обожженного вещества в сравнении с аналогичными характеристиками портландцемента марки 500, исходное сырье которого требует обжига. Изучен вещественный и количественный составы оксидов шлака, рассчитана их заряженность и энергия межатомных связей. Показана идентичность свойств шлака и цемента. Приведен пример корректировки шлака по количеству зарядов разного знака. На основе шлака стабильного состава предложено разработать технологию безобжигового вяжущего.



Кучеренко Александр Антонович,
количество научных работ:
250 статей, 13 авторских
свидетельств, 1 патент,
3 учебника

Доменные гранулированные шлаки (ДГШ) — это силикатные или алюмосиликатные расплавы, отходы при выплавке чугуна. Их применяют в качестве исходного сырья для шлакопортландцементов, активной минеральной добавки в производстве портландцементов (ПЦ), добавки-наполнителя в сухих строительных смесях и в бетоноведении. По данным химических (оксиды) или минералогических (минералы) составов шлака и цемента ведутся научно-исследовательские работы, созданы технологии вяжущих и строительных материалов, прогнозируется их долговечность в любых условиях окружающей среды. При этом пользуются методами последовательных приближений или экспериментально статистического моделирования. Но они не раскрывают всей сути создания твердого тела: практически невозможно объяснить даже теорию твердения бетона, не позволяющую создать материалы с заранее заданными свойствами или теоретически создать новый строительный продукт и др.

Предложено учитывать и то, что оксиды и минералы состоят из комплекса атомов, природная сущность которых в положительно заряженном ядре и отрицательно — в электронах. В природе все определено величиной заряда (материальная основа и электрическая сущность) и плотностью порожденного этим зарядом электромагнитного поля (специфическая материя и химическая связь). Именно

учет электрической (плюс и минус) основы исходного сырья, полуфабриката и продукта дает неограниченные возможности сознательного подхода технологов к производству любых новых СМ с заранее заданными свойствами. Поэтому «Электрохимия строительного материаловедения» — важная и нужная дисциплина. С учетом этого была предпринята попытка изучить энергетiku ДГШ и ПЦ с целью научного подхода к оценке их взаимодействия, что определяет свойства конечного продукта и его долговечность в окружающей среде. Тем более что и окружающая среда состоит из атомов (плюса и минуса) и электрохимия ее контакта с бетоном должна учитываться. Нельзя не принимать во внимание конфликт между природным и искусственным, особенно когда искусственное эксплуатируется в окружающей среде природного: бетон в туннеле горного массива и т. п. Их энергетика разная, но когда она совпадает (резонанс) бетон не выдерживает. Пример тому — обрушение моста в Генуе, когда энергетика молнии, ударившей в железобетонную опору моста, совпала с энергетикой мостовых железобетонных конструкций (резонанс — совпадение частот колебаний среды и объекта). Объяснение этого — в опытах Н. Теслы [1], когда он подсоединял осциллятор к одной из балок дома, настраивал его «для получения длинных искровых разрядов, напоминающих молнию, дом стал трястись, посыпалась штукатурка, началось небольшое землетрясение».

В наших расчетах принят химический и количественный составы главнейших оксидов ДГШ [2] и ПЦ 11/А-Ш-500 (без добавки шлака) Ольшанского завода, отвечающих требованиям ДСТУ БВ.2.7-46-96 (табл. 1). Массу оксидов определяем исходя из того, что один атом водорода молекулярной массы 1,008 имеет массу $1,67 \cdot 10^{-24}$ г. Это относительная атомная масса (табл. 1) величина которой показывает во сколько раз масса атома одного элемента больше другого. Поэтому переходный коэффициент равен: $1,67 \cdot 1,008 = 1,683$. И тогда относительная атомная масса (m) одного оксида, например

SiO_2 : $m_{\text{SiO}_2} = 1,683 \cdot 60,09 \cdot 10^{-24} = 99,2 \cdot 10^{-24}$. Зная процентное содержание оксидов, определяем их массу (М) в 1 кг шлака при насыпной плотности его 1000 кг/м³. По интерполяции: $M = 44,6 \cdot 1000 : 100 = 446$ г. Количество каждого оксида в 1 кг шлака находим по формуле: $N = M : m = 446 : 92,9 = 4,8$.

Таблица 1. Химический и количественный составы оксидов в доменных шлаках (числитель) и в ПЦ 11/А-Ш-500 (знаменатель)

Характеристика каждого оксида			Всего оксидов в 1 кг ДГШ/ПЦ	
вид	%	масса $m \cdot 10^{-24}$ г	масса, г	количество $n \cdot 10^{-24}$ шт.
CaO	44,6/60	92,9	446/600	4,8/6,46
SiO ₂	39,4/25	99,6	394/250	3,96/2,51
Al ₂ O ₃	9,1/5,5	169,0	91/55	0,538/0,33
Fe ₂ O ₃	0,6/4	265,0	6/40	0,023/0,151
MgO	3,8/3	66,8	38/30	0,57/0,45
SO ₃	1,5/2	132,7	15/20	0,113/0,15
MnO	1,0/-	71,0	10/-	0,141/-
Na ₂ O	-/0,5	102,7	-/5	-/0,04
Всего в 1 кг шлака/цемента			1000	10,2/10,1

По вещественному составу у ПЦ присутствует щелочной компонент Na₂O, а у шлака металл – MnO. По количественному составу исходного сырья у шлака на 26% меньше на CaO и на 26% больше на SiO₂. В 2,5 раза меньше железа, но в 1,65 раза больше алюминия. В итоге количество твердой фазы в 1 кг ДГШ и ПЦ практически одинаково: $10,2 \cdot 10^{24} / 10,1 \cdot 10^{24}$ шт., т.к. нехватка легких компонентов у ПЦ компенсируется избытком тяжелых у ДГШ. Недостаток состава ДГШ: меньше щелочных CaO и отсутствие Na₂O. При этом к щелочным компонентам в цементе двойное отношение. При большом их количестве в цементе – 60% и более, они производят большое количество Ca(OH)₂ низкой прочности, придающий бетону цепочечную гибкую структуру Н-О-Са-О-Н, а совместно со вторичными связями Ван дер Ваальса (•••) дает еще и худшую бруситовую структуру: Н-О-Са-О-Н•••Н-О-Са-О-Н, что требует количественного ограничения, с одной стороны. А с другой, он действительно нужен как щелочной компонент в среде которого арматура не ржавеет, но где оптимум количества оксида CaO. Избыток оксида SiO₂ сравнительно с цементом



M500 не столь опасен для более низких марок. Если учесть, что для Si характерен большой заряд, высокая прочность межатомных связей и, как 4-х валентный, он способствует получению бетона с пространственной структурой, то при отсутствии C₃S, это трудно отнести к недостатку.

В технологии бетона, как и в природе, особое значение имеют эффективные заряды. Носителями электрических зарядов в твердом теле служат электроны, в газах – электроны и ионы, а в жидкостях – только ионы. Рассчитана заряженность оксидов с учетом справочных данных [3]. В качестве примера определяем эффективный заряд ($q_{\text{эф}}$) оксида CaO с учетом положительно заряженного Ca и отрицательно заряженного O:

$$q_{\text{CaO}} = q_{\text{Ca}} + q_{\text{O}} = q^{+2,8} + q^{-4,3} = q_{\text{эф}} = -1,5$$

Как видим, малая величина положительного эффективного заряда кальция $q^{+2,8}$ в оксиде CaO компенсируется с аналогичной величиной, $-2,8$, противоположного знака атома кислорода, создавая электронейтральное твердое тело CaO с избыточным эффективным зарядом $4,3 - 2,8 = -1,5$ эВ. Образно выражаясь, оксид CaO – это электронейтральная телега, в которую впряжена активная, на 1,5 эВ, лошадка. И чем выше эффективный заряд, тем «резвее лошадка». Другими словами, эффективный заряд – это разность зарядов атомов разного знака в одном оксиде, минерале, комплексе атомов: избыточный заряд.

Зная массу, процентное содержание и эффективные заряды оксидов можно определить их количество и энергетическую мощность в 1 кг ДГШ (табл. 2).

Таблица 2. Энергетический состав шлака (числитель) и ПЦ 11/А-Ш-500 (знаменатель)

Характеристика зарядов каждого оксида, эВ				Всех $-q_{\text{эф}}$ в 1 кг шлака, $G \cdot 10^{24}$, эВ
Вид оксида	П плюс, +q	О минус, -q	Эффективный, $-q_{\text{эф}}$	
CaO	2,8	4,3	1,5	7,2/9,69
SiO ₂	4,0	8,6	4,6	18,2/11,55
Al ₂ O ₃	6,8	12,9	6,1	3,28/2,01
Fe ₂ O ₃	8,6	12,9	4,3	0,1/0,65
MgO	2,8	4,3	1,5	0,86/0,68
SO ₃	5,2	12,9	7,7	0,87/1,16
MnO	3,7	4,3	0,6/-	0,08/-
Na ₂ O	4,4	4,3	-/+0,1	-/-/+0,01
Всего	28,9	60,2		-30,7/-25,8
эВ/кг	$+293 \cdot 10^{24}$	$-611 \cdot 10^{24}$		

Результаты расчетов: положительных зарядов в 2 раза меньше, чем отрицательных. Эффективные заряды всех оксидов ДГШ, как и ПЦ [4] отрицательны. Однополярные зерна тонкомолотого шлака отталкиваются друг от друга. Это хорошо при хранении тонкомолотого исходного сырья в воздушно сухих условиях, но плохо при синтезе, когда, наоборот, должно быть сближение атомов. Нехватка количества положительных зарядов вызовет недоиспользование отрицательных. Потребуется поиск добавок с большим количеством положительных зарядов, но технологи такие задачи никогда не решали, хотя и добавки состоят из комплекса атомов. Задача синтеза (+) и (-)

— создать электронейтральное твердое тело с минимальной энергией, а потому и стойкое в условиях окружающей среды. Поэтому избыточные заряды любой полярности надо нейтрализовать. В противном случае оставшиеся недоиспользованные эффективные отрицательные заряды в изделиях или конструкциях будут находиться в возбужденном состоянии и взаимодействовать с положительными зарядами окружающей среды, снижая долговечность и несущую способность изделия. Поэтому в исходном сырье равенство положительных и отрицательных зарядов — путь к повышению долговечности СМ. Автор видит два пути в решении этой задачи: вводить в состав смеси добавки с большим количеством положительно заряженных ионов или свести к минимуму количество кислорода в смеси, как источника отрицательных зарядов.

Разница величин эффективных зарядов в ДГШ: $7,7:0,6=13$ как раз свидетельствует о неоднородности энергетической заряженности шлака, как и ПЦ [4]. И в то же время надо отметить, что при максимуме щелочных оксидов с минимальным эффективным зарядом ($q_{CaO}=-1,5$) у цемента короткое магнитное поле, замедленный процесс сближения зарядов разного знака, длительные сроки схватывания теста и низкая сила межатомных связей у $Ca(OH)_2$. Поэтому, заботясь о высокой щелочности цемента, очевидно, не следует забывать, что слабые межатомные связи можно заменить на более сильные, а атомы малого заряда на большие. Например, эффективный заряд [3] серы — 5,2, хрома — 5,8, брома — 8,0 сравнительно с кальцием с зарядом 2,8, которого в цементе более 60%. Кроме того, вызывает интерес, почему мы на основе ПЦ с избыточными отрицательными зарядами, добавляя ДГШ тоже с избыточными отрицательными зарядами, готовим шлакопортландцемент (ШПЦ). Это же задерживает сроки схватывания смеси, что подтверждает известный факт: ШПЦ твердеет медленнее, чем ПЦ.

Алюминий- и железосодержащие оксиды создают структуру СМ на 2/3 цепочечную и на 1/3 пространственную. К тому же, железо — хороший проводник зарядов, что сокращает сроки отвердевания смеси и повышает прочность химических связей на 36-52% [5]. Стремление получить СМ пространственной структуры требует выбор исходного сырья с максимумом атомов той же структуры. Разветвленную структуру СМ создают многовалентные атомы, например 6-ти или 8-ми валентная сера.

Эффективная заряженность оксидов в 1 кг ДГШ характеризуется величинами $-30,7 \cdot 10^{24}$ эВ, а ПЦ марки 500 — $25,8 \cdot 10^{24}$ эВ отрицательных зарядов. Эффективная заряженность атомов в 1 кг ДГШ: положительных $+293 \cdot 10^{24}$ эВ/кг, отрицательных $-611 \cdot 10^{24}$ эВ/кг (табл. 2). Это свидетельствует о том, что на атомарном уровне энергетика шлака на порядок выше, чем на уровне оксидов. Следовательно, это еще один резерв приумножения энергии шлака и цемента.

Энергия межатомных связей в 1 кг ДГШ на 16% выше от аналогичного количества ПЦ марки 500. Результат, надо сказать, неожиданный: отход металлургической промышлен-

ности по энергетике, которая определяет технологии вяжущего и бетона, превосходит цемент высокой марки, специально полученный по очень затратной и экологически вредной технологии. Не лучше ли шлак уже обожженный признать за основное исходное сырье, подкорректировать по химическим и минералогическим составам и выпускать безобжиговое вяжущее, особенно низких марок.

Будущее у вяжущих связано с электричеством, заряженностью частиц, а не с их обжигом. Основные минералы цемента, алит и белит имеют температуру плавления выше $2000^\circ C$. Обжигают же клинкер для цемента при температурах $1450-1500^\circ C$, а огненно-жидкая масса шлакового расплава для получения ДГШ имеет еще меньшую температуру $1350-1550^\circ C$. А при меньших, чем $2000^\circ C$, температурах не затрагивается и не изменяется природная сущность главных минералов цемента и оксидов ДГШ. И в то же время электрическая заряженность частиц всегда присутствует и красной нитью проходит по всей технологической цепочке от исходного сырья до конечного продукта. Поэтому главное для технолога — вывести природные горные породы из электрически нейтрального состояния в возбужденное. Пока мы это делаем измельчением клинкера (в будущем горных пород или отходов). Рвем химические межатомные связи, превращая их в эффективные заряды. В будущем откажемся от обжига и будем обеспечивать равенство количества зарядов разного знака, добавляя те вещества, у которых больше недостающих в цементе полюсов зарядов.

Добавками с превышением количества положительных зарядов сравнительно с отрицательными могут быть органические вещества. К примеру, резорцин $C_6H_4(OH)_2$, — бесцветные кристаллы, легко растворимые в воде и дающие почти в 3 раза больше положительных эффективных зарядов сравнительно с количеством избыточных отрицательных (табл. 3). Согласно расчетам, (табл. 2), в шлак надо добавить около $15 \cdot 10^{24}$ эВ положительных зарядов. По данным табл. 3, это составит 11,1 г резорцина на 1 кг шлака, которые надо добавить в воду и приготовить смесь в бетономешалке. Аналогичный расчет количества другой добавки — мочевины $CO(NH)_2$ составит 11,5 г/кг шлака. При выборе добавок такого назначения надо учитывать не только количество, но и величину положительных зарядов в добавках,

Расчеты доказывают, что с учетом электронного строения атомов круг решаемых вопросов значительно расширяется и становится реальным не только получение бетона с заданными свойствами, но и создание нового материала, а также теоретическая разработка его технологии.

Таблица 3. Энергетический состав резорцина и мочевины

Характеристика одной формулы	в 1 кг резорцина						
	Формула	П +q	-q	+q _{эф}	Масса, $m \cdot 10^{-24}$, г	$n \cdot 10^{24}$, шт	$G \cdot 10^{24}$, эВ
$C_6H_4(OH)_2$	24,6	8,6	16,0	174,7	5,7	+140	-49
$CO(NH)_2$	14,5	4,3	10,2	78,3	12,8	+131	-56

Оксиды и зерна шлака состоят из суммы атомов, разных по природе, активности, массе и полезности в обеспечении качества конечного продукта. Поэтому оценка и учет

Таблица 4. Энергия межатомных связей шлака (числитель) и портландцемента (знаменатель)

Вид оксида	Энергия оксида, кДж/моль	Кол-во оксидов, $\cdot 10^{24}$, шт	Кол-во молей, шт/кг	Энергия связей в 1 кг шлака, кДж
CaO	1076	4,8/6,46	7,97/10,7	8576/11513
SiO ₂	1861	3,96/2,51	6,58/4,17	12250/7760
Al ₂ O ₃	3040	0,538/0,33	0,94/0,55	980/1670
Fe ₂ O ₃	2373	0,023/0,151	0,038/0,25	90/590
MgO	1000	0,57/0,45	0,95/0,748	950/750
SO ₃	1494	0,113/0,15	0,188/0,249	28/0280
MnO	369	0,141/—	/0,234/—	90/—
Na ₂ O	—/904	—/0,04	—/0,07	—/60
Всего энергии в 1 кг: доменного шлака, кДж				24200
ПЦ 11/А-Ш-500, кДж				22600

термодинамических характеристик каждого атома – это эффективный путь решения главных химических и физических задач, во взаимодействии атомов друг с другом и в создании бетона нужных свойств. Основная характеристика – энергия межатомных связей. Она рассчитана с учетом справочных данных [6], определения количества молей и энергии связи атомов в 1 кг ДГШ и в 1 кг ПЦ 500, табл. 4.

Любой оксид, тем более зерно шлака, состоит из группы атомов. В любой группе атомов всегда есть энергетически самый сильный и самый слабый сравнительно с другими. Сильный значит – активный. Он первым готов вступить в химическую связь с соседним оксидом противоположного знака и создать первый кирпичик будущего СМ.

Энергетика оксидов зависит от их количества и величины заряда в ДГШ и в ПЦ. В данном случае (табл. 2), у шлака она на 7% выше, чем у ПЦ 500, предназначенного для дорожных и аэродромных покрытий. Энергетика 1 кг ДГШ соответствует сжиганию 0,69 м³ донецкого угля марки АРШ, а ПЦ 500 – 0,64 м³. [7].

Энергетическую силу или слабость атомов можно определить по справочным данным термодинамических характеристик [2, 3]: потенциалу ионизации (IP), средству к электрону (EA), энергии химической связи ($E_{\text{атом-О}}$) с партнером, а при необходимости учитывать и другие термодинамические характеристики, (табл. 5) [1, 2].

Таблица 5. Термодинамические характеристики атомов шлака

Атом	IP, эВ	EA, эВ	Электроотрицательности				$E_{\text{атом-О}}$ кДж/моль
			ЭО	$\chi_{\text{ион}}$	$\chi_{\text{х}}$	$\chi_{\text{геом}}$	
Al	5,99	0,441	1,5	1,64	1,66	1,32	905
Ca	6,11	0,005	1,05	1,17	0,6	1,08	1076
Fe	7,9	0,151	1,8	1,79	0,99	1,06	751
Si	8,15	1,389	1,8	1,49	1,94	1,5	931
S	10,36	2,077	2,5	2,46	2,44	2,2	341
O	13,62	1,461	3,5	3,2	3,50	3,42	192
Mg	7,65		0,90	1,21	1,28	1,28	338
Mn	7,43		1,45	1,60	0,90	1,73	369

Выбор атомов для производства цемента с наименьшими величинами IP, EA и с максимальными ЭО и ($E_{\text{атом-О}}$) предпочтительно. Выбор нужного атомарного состава

исходного сырья определит технологию и долговечность изделий и конструкций. Это тем более необходимо, что атомарный и минералогический составы цемента не самые лучшие. В новообразованиях цемента общее количество атомов кислорода и водорода – 76-83% и только 17-25% представлены атомами металла [8], энергия химической связи которых (например, Са=О равна 1076 кДж/моль) в разы больше энергии атомов связи водорода и кислорода (например, О–О 192 кДж/моль). Энергетика цемента формируется и при выборе исходного сырья с атомами повышенных зарядов или как добавок при помолу клинкера.

Выводы:

1. По вещественному и по количественному составам ДГШ очень близок к аналогичным показателям ПЦ 500. Электроразряженность ДГШ на 16% выше ПЦ 500 (30,7·10²⁴ эВ против 25,8·10²⁴ эВ). Но в ПЦ и в ДГШ на оксидальном уровне эффективных электрических отрицательных зарядов в 2 раза больше, чем положительных.

2. По энергии (силе) межатомных связей ДГШ данного состава на 7% превосходит аналогичный показатель ПЦ 11/А-Ш-500, предназначенного для дорожных и аэродромных покрытий: 24200 вместо 22600 кДж/кг.

3. По энергетике оксидов ДГШ целесообразнее считать исходным сырьем для цемента, а не добавкой к нему и разработать технологию безобжигового вяжущего на его основе.

4. Учет электрической природы атомов и оксидов позволил изучить термодинамические характеристики ДГШ, выявить их достоинства (выводы п. 2) и недостатки (нехватка 50% положительных зарядов). Подобрать добавку (резорцин или мочевины) нужной положительной заряженности и ее количество. Рекомендовать ДГШ исходным сырьем для безобжигового вяжущего. Все это можно предвидеть только, когда учитываем природную электрическую сущность атомов ДГШ, ПЦ и добавок, а знания только их химического или минералогического составов недостаточно, но необходимость и их учета – очевидна.

Библиографический список

1. Никола Тесла – К.: – Лотос, 2017, – 224 с.
2. Справочник по производству цемента. Под ред. И.И. Холина. ГСИ, – М.: 1963, – 852 с.
3. Бацанов С.С. Структурная химия. Факты и зависимости / – С.С. Бацанов. – М.: Диалог-МГУ, 2000, – 292 с.
4. Кучеренко А.А. Энергия межатомных связей определяет свойства бетона. 6-я всеукраинская НТК/Науково-технічні проблеми сучасного залізобетону, Одеса-К.: 2011.
5. Кучеренко А.А. Термодинамические характеристики цемента – основа создания бетона с заданными свойствами. // Технологии бетонов, №5-6, 2018, с. 21-23.
6. Кузнецова Т.В. Физическая химия вяжущих материалов /Т.В. Кузнецова, И.В.Кудряшов, В.В.Тимашов – М.: Высш.шк., 1989. – 384 с.
7. Кучеренко А.А. Тепловые установки заводов сборного железобетона. Проектирование и примеры расчета. Учебное пособие – Вища школа, – К.: 1977, – 280 с.
8. Кучеренко А.А. Отвердевание и рост прочности бетона: электромагнитная версия // Технологии бетонов, №3-4, 2017, с. 10-13.