

## Топливный стекловидный шлак как компонент для производства газошлакобетона

А.В. Косых<sup>а</sup>, Е.П. Серышева<sup>б</sup>

Братский государственный университет, ул. Макаренко 40, Братск, Россия

<sup>а</sup>annKosykh2021@yandex.ru, <sup>б</sup>Barinova47@mail.ru

Статья поступила 10.01.2016, принята 22.02.2016

*Использование шлаков топливного производства, полученных при сжигании бурых углей, в качестве теплоизоляционно-конструкционных материалов для изготовления ограждающих конструкций целесообразно прежде всего с точки зрения такого важного аспекта в производстве строительных материалов, как рациональное использование сырьевой базы. Как показывает опыт, использование отходов промышленности позволяет покрыть потребность в сырье, снизить затраты на изготовление продукции и улучшить экологическую ситуацию. Промышленные отходы предприятий Братска обладают физическими свойствами и химическим составом, позволяющими их использование в качестве сырьевых компонентов. Это относится, в частности, к стекловидным шлакам, образованным при сжигании бурых углей. Стекловидные шлаки реагируют с водой активнее, чем кристаллические. Это обусловлено тем, что при обычных температурах стекло является неустойчивой фазой и под воздействием внешних факторов стремится перейти в стабильную кристаллическую фазу. Высокая внутренняя химическая энергия стекла обеспечивает ему повышенную растворимость, в результате чего в первый момент происходят образование метастабильных пересыщенных растворов и их кристаллизация. Данное свойство позволяет использовать стекловидные шлаки в качестве одного из компонентов для производства газошлакобетона взамен традиционно применяемого кварцевого песка.*

**Ключевые слова:** топливный шлак; ячеистый бетон; газошлакобетон; химический состав; физико-механические свойства; минералогический состав; оценка устойчивости.

## Fuel lustrous slag as a component for gas-slag concrete production

A. V. Kosykh<sup>a</sup>, E. P. Serysheva<sup>b</sup>

Bratsk State University; 40, Makarenko St., Bratsk, Russia

<sup>a</sup>annKosykh2021@yandex.ru, <sup>b</sup>Barinova47@mail.ru

Received 10.01.2016, accepted 22.02.2016

*Using the fuel lustrous slag produced from the combustion of brown coal as thermal insulating and structural materials for the production of building envelopes is prospective in terms of rational use of raw materials. Experience shows that the use of industrial wastes allows covering the demand for raw materials, reducing the production costs and improving the ecological situation. Industrial by-products in the city of Bratsk possess physical properties and chemical composition which allow using them as raw materials. One of such by-products is lustrous slag produced from the combustion of brown coal. Lustrous slags react with water in a more active way than crystalline ones. This is due to the fact that glass is an unstable phase under normal temperatures and being under the influence of external factors it tends to move to the stable crystal phase. High internal chemical energy of glass gives it increased solubility, resulting in the formation of metastable supersaturated solutions and their crystallization at the first moment. Such property allows using lustrous slags as one of the components in the production of gas-slag concrete instead of high-silica sand which is traditional one.*

**Key words:** fuel slag; cellular concrete; gas-slag concrete; chemical composition; physical and mechanical properties; mineralogical composition; assessment of resistance.

### Введение

В связи с изменениями требований СНиП 23.02.03 «Тепловая защита зданий» увеличился спрос на теплоизоляционные и конструктивно-теплоизоляционные изделия из ячеистых бетонов.

Ячеистые бетоны более эффективны в качестве ограждающих конструкций отапливаемых зданий по сравнению со стенами из кирпича и керамзитобетона. Установлено, что энергоемкость 1 м<sup>2</sup> стены толщиной 64 см из керамического кирпича составляет 116 у.т., стены из керамзитобетона плотностью 1 000 кг/м<sup>3</sup> толщиной 40 см — 101 у.т., а стены из ячеистого бетона

плотностью 600 кг/м<sup>3</sup> — 55 у.т., т. е. в 2 раза меньше, чем у кирпичной. Кроме того, ячеистый бетон не выделяет токсичных веществ или подобных им газов. По данным Минздрава РФ, коэффициент экологичности, например, для стен из дерева — 1, автоклавного ячеистого бетона — 2, керамического кирпича — 10, керамзитобетона — 20.

В России суммарная годовая мощность производства по выпуску изделий из ячеистых бетонов (в основном автоклавного твердения) составляет около 3 млн м<sup>3</sup>, из которых более половины предназначено для изготовления мелких стеновых блоков. Годовой объем

изделий из неавтоклавного ячеистого бетона не превышает 10 % указанного выпуска.

В основном в качестве наполнителя ячеистых бетонов применяют молотый кварцевый песок с удельной поверхностью 200–220 м<sup>2</sup>/кг, реже применяют золы ТЭЦ и стекловидные шлаки.

**Исследование топливного шлака.** По данным ЗАО «Иркутскзолотпродукт», в отвалы энергетического предприятия ТЭЦ-6, расположенного в Братске, каждый год поступает около 4 млн. т расплава стекловидного шлака [1]. Для исследования был выбран топливный медленноохлажденный стекловидный шлак, физико-механические свойства которого приведены в табл. 1.

Таблица 1

*Физико-механические свойства  
стекловидного шлака*

Характеристики	Параметры
Истинная плотность, кг/м <sup>3</sup>	2 850
Плотность в зерне, кг/м <sup>3</sup>	1 800
Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	1 600
Водопоглощение, %	12–15
Пористость зерен, %	37
Межзерновая пустотность, %	12
Дробимость, %	60

При медленном охлаждении шлака большая его часть успевает выкристаллизовываться в виде различных устойчивых минералов. В таком шлаке содержатся силикаты и алюмосиликаты кальция и магния: геленит 2CaO\*Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\*SiO<sub>2</sub>, окерманит 2CaO\*Mg\*2SiO<sub>2</sub>; твердые растворы геленита и окерманита, называемые меллитами; двухкальциевый силикат в γ и β форме; псевдоволастонит CaO\*SiO<sub>2</sub>, ранкинит 3CaO\*2SiO<sub>2</sub>, анортит CaO\*Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\*SiO<sub>2</sub>, мервинит 3CaO\*MgO\*2SiO<sub>2</sub>, а также сульфидные соединения (CaS, MnS, FeS); магнетит FeO\*Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, оливины типа 2RO\*SiO<sub>2</sub>; магнезиальная шпинель MgO\*Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, монтичеллит и небольшое количество стекловидной массы. Минералогический состав шлака, в зависимости от способа получения, приведен в табл. 2.

Таблица 2

*Минералогический состав  
отвального топливного шлака*

Содержание, %	Стеклофазы	13
	Кристаллическая фаза	87
Минералогический состав, масс. %	Геленит	36,3
	Окерманит	27,6
	Псевдовол	15,0
	Ортосиликат	—
	Другие	21,21

Минералогический состав топливного шлака устанавливался по данным рентгенофазового анализа (РФА) (рис. 3). Среди основной массы рентгеноаморфных фаз фиксируются значительные дифракционные

линии с  $d/n = 0,385; 0,303; 0,276; 0,260; 0,217; 0,191; 0,176$  нм, которые демонстрируют наличие кальцита (CaCO<sub>3</sub>). Присутствие кварца подтверждается наличием линий с  $d/n = 0,245; 0,181$  нм. Существование окерманита и геленита фиксируется на линиях с  $d/n = 0,424; 0,428$  нм. Дериватографический анализ подтверждает данные РФА (рис. 1) и делится на два этапа. Первый этап, эндотермический эффект при температуре 125 °С, связан с образованием в результате гидратации низкоосновного тоберморитового геля CSH(V), второй этап, при температуре 750 °С, — с разложением карбоната кальция, образующегося в результате частичной карбонизации гидросиликата кальция. Экзотермический эффект при температуре 850 °С связан с раскристаллизацией стекла [3].

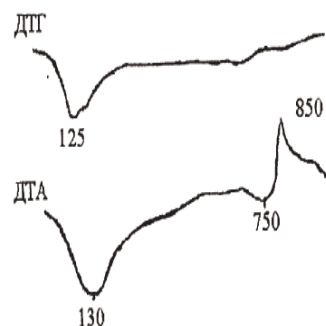


Рис. 1. Дериватограмма топливного шлака

По удельной эффективной активности естественных радионуклидов (ЕРН) шлак имеет показатель менее 370 Бк/кг, относится к I классу безопасности и может использоваться для производства материалов, применяемых в строительстве жилых и общественных зданий.

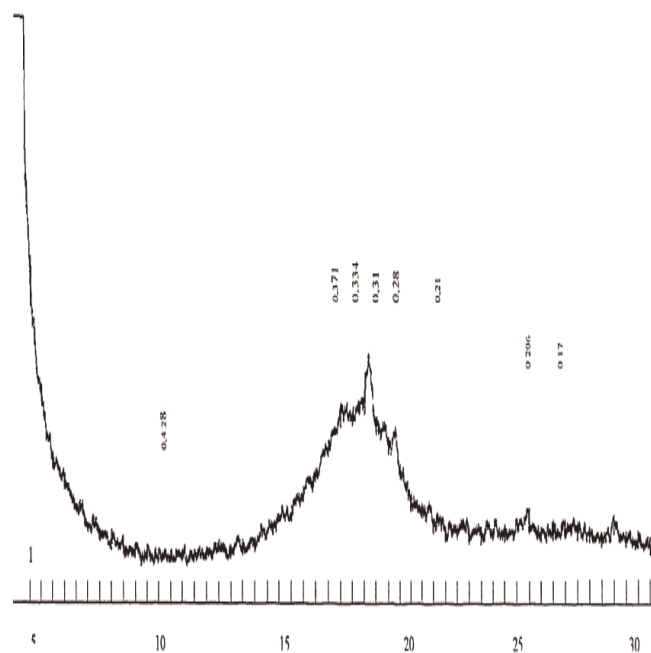


Рис. 2. Дифрактограмма гранулированного топливного шлака

В табл. 3 приведен химический состав топливного шлака ТЭЦ-6.

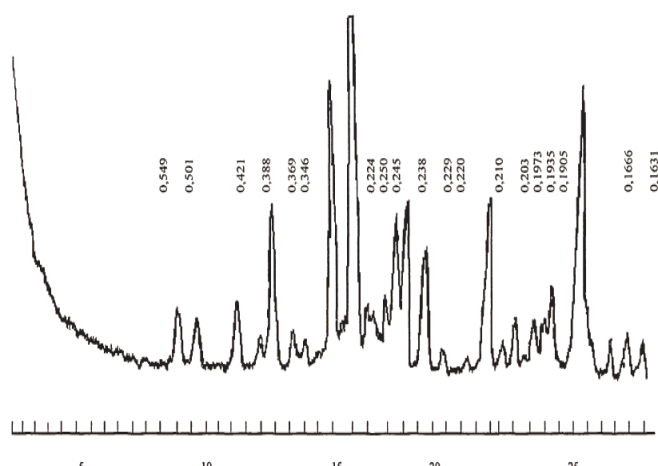


Рис. 3. Дифрактограмма отвалного топливного шлака

Таблица 3

Химический состав стекловидного шлака ТЭЦ-6

Содержание оксидов, %							
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>
45,27	10,66	22,99	8,85	12,41	0,33	0,16	0,5

Для оценки свойств шлака используются модуль основности  $M_0$ , т. е. отношение содержания суммы оксидов CaO и MgO к содержанию суммы оксидов SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, и модуль активности  $M_a$ , т. е. отношение Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> к SiO<sub>2</sub> [2].

По модулю основности шлак относится к группе кислых соединений.

Модуль основности ( $M_0$ ) для шлака составил 0,57, а модуль активности ( $M_a$ ) — 0,24. Анализ показал, что шлак удовлетворяет требованиям ГОСТ 3476-74 по содержанию оксидов, а именно: содержание оксида алюминия (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) не менее 7,5 %; оксида магния (MgO) — не более 15 %.

Установлено, что стекловидные шлаки при среднем значении  $M_0 = 0,9-1,2$  и  $M_a = 0,16-0,53$  обладают достаточной активностью с самостоятельно выраженными вяжущими свойствами, которая повышается при сульфатно-щелочной активизации [2].

По ГОСТ 3476-74 стекловидный шлак как сырье для производства гидравлических вяжущих относится ко второму сорту ( $K \geq 1,45$ ;  $TiO_2 \leq 4$  %;  $Al_2O_3 \geq 7,5$  %;  $MgO \leq 15$  %).

Шлаки с содержанием CaO более 45 % склонны к силикатному распаду. Это происходит потому, что присутствующий в шлаке двухкальциевый силикат из неустойчивой формы при 67,5 °С переходит в стабильное состояние, что сопровождается увеличением его объема на 10 %. В результате шлак растрескивается и рассыпается. Это явление известно под названием силикатного распада. Разрушение застывшего шлака может происходить и вследствие известкового, железистого и марганцевого распадов, которые также сопровождаются значительным увеличением первоначального объема. Нарушение целостности кристаллической структуры отвердевшего шлака приводит к резким изменениям его механических свойств [4].

При использовании такого рода шлаков в производстве шлаковых изделий необходимо стабилизировать данные расплавы, т. е. изменить их химический и минералогический составы для получения устойчивой кристаллической структуры.

Существуют следующие формулы оценки устойчивости шлаков на силикатный распад, %:

$$SiO_2 \text{ min} = 100 - \sum RO / 2,5;$$

$$CaO \text{ max} = 100 - \sum RO / 1,8,$$

где  $\sum RO$  — сумма всех оксидов шлака, исключая CaO и SiO<sub>2</sub>.

Шлаки считаются распадающимися, если содержание SiO<sub>2</sub> меньше, а CaO — больше, чем их количество, определенное расчетами по формулам [1].

На силикатный распад был исследован топливный стекловидный шлак. В результате попеременного пропаривания и насыщения водой потери по массе составили менее 1 % (допускается до 5 %), что свидетельствует о стойкости против силикатного распада. Расчетные данные, подтвержденные исследованиями, представлены в табл. 4.

Таблица 4

Оценка устойчивости шлака против силикатного распада

SiO <sub>2</sub> <sub>min</sub>	SiO <sub>2</sub> <sup>практ</sup>	CaO <sub>max</sub>	CaO <sup>практ</sup>
26,8	45,27	37,27	22,99

Возможны несколько способов предотвращения силикатного распада шлаков. Один из них, термический, при котором кристаллизация сдерживается резким охлаждением (закалкой), реализован в производстве гранулированного шлака.

Спектры поглощения стекловидных шлаков первой группы характеризуются тремя широкими полосами в областях валентных колебаний Si–O–Si. В интервале частот 1 100–800 см<sup>-1</sup>, по мере уменьшения содержания в шлаках первой группы оксида алюминия и увеличения содержания оксида магния, в спектрах поглощения наблюдается возрастание числа полос. Он представлен широкой интенсивной полосой с максимумом в области 960 см<sup>-1</sup>, полосой средней интенсивности 490 см<sup>-1</sup> и тремя слабыми полосами 720, 688, 595 см<sup>-1</sup>, характерными для спектров мелилита. Частоты 1020, 980, 940, 860, 760, 715, 680, 645, 570, 485 см<sup>-1</sup> в спектре поглощения образца шлака 1 отождествляются с частотами окерманита. Смещение максимума поглощения в спектрах шлаков первой группы от 490 (шлак 4) до 480 см<sup>-1</sup> (шлак 2), которое коррелирует с изменением их основности и соотношения Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / MgO, свидетельствует об изменении структуры шлаков в результате повышения степени их кристалличности [5].

**Выводы**

1. По удельной эффективной активности естественных радионуклидов шлак относится к I классу и может использоваться для производства материалов, применяемых в строительстве жилых и общественных зданий.

2. Топливный стекловидный шлак стоек к силикатному распаду (потеря по массе после испытаний составила 3,5 %). Шлак требует дополнительной активации с целью применения его как компонента газошлакобетона.

3. Газошлакобетонные изделия, полученные на основе кремнеземистого компонента (шлака), имеют среднюю плотность 550-700 кг/м<sup>3</sup>, прочность при сжатии 1,8–3 МПа, фактическую теплопроводность 0,13–0,18 Вт/(м\*°С).

#### Литература

1. Косых А.В. Повышение эффективности газобетонов, изготовленных с использованием техногенных отходов // Современные строительные материалы и ресурсосберегающие технологии: тр. НГАСУ. Новосибирск, 2003. С. 44.
2. Косых А.В. Исследование влияния добавок на свойства ячеистого бетона // Труды Братского государственного университета. Сер. Естественные и инженерные науки. 2010. № 1. С. 5.
3. Лохова Н.А., Максимова С.М. Сырьевая смесь и способ изготовления керамических материалов пониженной плотности: пат. 2209800 Рос. Федерация. заявл. 2009, публикация 2010.21 с.
4. Косых А.В., Максимова С.М. Тимофеева, Т.В. Миронов А.В. Сырьевая смесь и способ изготовления ячеистых бетонов: пат. 2206541, заявка 2011, публикация 2011.
5. Косых А.В., Лужнова Е.В. Сырьевая смесь для изготовления газобетона с повышенными прочностными характеристиками: пат. 2326097, 2008.
6. Косых А.В., Лужнова Е.В., Лохова Н.А., Беляева Л.Н. Охрана окружающей среды в муниципальных образованиях на современном этапе // Труды Братского государственного университета. Сер. Естественные и инженерные науки. 2005. № 1. С. 3.
7. Лужнова Е.В., Тугарина А.С., Корчинов А.С. Фиброгазозолобетон с использованием продуктов растительных полимеров // Труды Братского государственного университета. Сер. Естественные и инженерные науки. 2004. № 3. С. 7.
8. Тугарина А.С., Богатырева Е.И., Екимцова Т.Н. Фиброгазозолобетон // Труды Братского государственного университета. Сер. Естественные и инженерные науки. 2005. № 5. С. 10.
9. Косых А.В. Ячеистый бетон. Перспективы // Труды Братского государственного университета. Сер. Естественные и инженерные науки. 2006. № 2. С. 15.
10. Косых А.В. инженерные науки – развитию регионов Сибири // Труды Братского государственного университета. Сер. Естественные инженерные науки. 2008. № 1. С. 21.

#### References

1. Kosykh A.V. Improving the efficiency of concretes made with man-made waste // Sovremennye stroitel'nye materialy i resursosberegayushchie tekhnologii: tr. NGASU. Novosibirsk, 2003. P. 44.
2. A.V. Kosyh Issledovanie oblique influence of additives on the properties of porous concrete // Proceedings of the Bratsk State University. Ser: natural sciences and engineering. 2010. № 1. 5 p.
3. Likhova N.A., Maksimova S.M. The feed mixture and a method of manufacture of ceramic materials of reduced density: pat. 2209800 Ros. Federatsiya.; yayavl. 2009, publikatsiya 2010. 21 p.
4. Kosykh A.V., Maksimova S.M. Timofeeva, T.V. Mironov A.V. The raw material mixture and method of manufacture of cellular concrete: pat. 2206541, zpyavka 2011, publikatsiya 2011.
5. Kosykh A.V., Luzhnova E.V. The raw material mixture for the production of aerated concrete with increased strength characteristics: pat. 2326097, 2008.
6. Kosykh A.V., Luzhnova E.V., Likhova N.A., Belyaeva L.N. Environmental protection in the municipalities at the present stage // Trudy Bratskogo gosudarstvennogo universiteta. Ser. Estestvennye i inzhenernye nauki. 2005. № 1. P. 3.
7. Luzhnova EV Tugarina AS, AS Korchina Fibrogazozolobeton using vegetable polymer products // Proceedings of Bratsk State University. Ser. Natural and engineering sciences. 2004. № 3. 7 p
8. Tugarina AS, Bogatyrev EI Ekimtsova TN Fibrogazozolobeton. // Proceedings of the Bratsk State University. Ser. Natural and engineering sciences. 2005. number 5, p. 10.
9. Kosyh AV Cellular concrete. Prospects. // Proceedings of the Bratsk State University. Ser. Natural and engineering sciences. Number 2. 2006. P. 15.
10. Kosykh A.V. inzhenernye nauki - razvitiyu regionov Sibiri // Trudy Bratskogo gosudarstvennogo universiteta. Ser. Estestvennye i inzhenernye nauki, 2008. № 1. P. 21.