



ISSN 1993-3495 online

СОВРЕМЕННОЕ ПРОМЫШЛЕННОЕ И ГРАЖДАНСКОЕ СТРОИТЕЛЬСТВО
СУЧАСНЕ ПРОМИСЛОВЕ ТА ЦИВІЛЬНЕ БУДІВНИЦТВО
MODERN INDUSTRIAL AND CIVIL CONSTRUCTION

2022, ТОМ 18, НОМЕР 3, 109–116

EDN: EYGUBV

УДК 692.542

ИССЛЕДОВАНИЕ ЩЕЛОЧНЫХ ЖАРСТОЙКИХ ВЯЖУЩИХ НА ОСНОВЕ ШЛАКА ЗУЕВСКОЙ ТЭС

А. Н. Лищенко

ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры»,

2, ул. Державина, г. Макеевка, ДНР, 86123.

E-mail: a.n.lischenko@donnasa.ru

Получена 30 августа 2022; принята 23 сентября 2022.

Аннотация. В работе изучены термомеханические свойства и оптимизированы составы шлакощелочных вяжущих на основе каменноугольного молотого шлака Зуевской ТЭС с целью их применения для тяжелых щелочных жаростойких бетонов. Выявлено влияние силикатного модуля, а также влияние плотности низко модульного жидкого стекла ($M_s = 2,0$) на активность шлакощелочных вяжущих. Исследовано изменение физико-механических свойств камня шлакощелочных вяжущих при обычной температуре, после сушки и обжига при температуре 1 000 °С. Установлено, что шлакощелочные вяжущие на основе каменноугольного молотого шлака Зуевской ТЭС обладают повышенными жаростойкими свойствами. Таким образом, доказана возможность и целесообразность использования каменноугольного молотого шлака при изготовлении щелочных жаростойких бетонов. Также альтернативные шлакощелочные вяжущие позволяют увеличить сырьевую базу приготовления жаростойких бетонов и уменьшить урон окружающей среде, причиняемый при производстве цемента.

Ключевые слова: шлакощелочное вяжущее, жаростойкий бетон, линейная усадка, прочность, шлак ТЭС, потери массы.

ДОСЛІДЖЕННЯ ЛУЖНИХ ЖАРСТОЙКИХ В'ЯЖУЧИХ НА ОСНОВІ ШЛАКУ ЗУЇВСЬКОЇ ТЕС

Г. М. Ліщенко

ДОН ВПО «Донбасська національна академія будівництва і архітектури»,

2, вул. Державіна, м. Макіївка, ДНР, 86123.

E-mail: a.n.lischenko@donnasa.ru

Отримана 30 серпня 2022; прийнята 23 вересня 2022.

Анотація. У роботі вивчено термомеханічні властивості і оптимізовано склади шлаколуужних в'язучих на основі кам'яновугільного меленого шлаку Зуївської ТЕС з метою їх застосування для важких лужних жаростійких бетонів. Виявлено вплив силікатного модуля, а також вплив густини низко модульного рідкого скла ($M_s = 2,0$) на активність шлаколуужних в'язучих. Досліджено зміну фізико-механічних властивостей каменю шлаколуужних в'язучих при звичайній температурі, після сушіння та випалу при температурі 1 000 °С. Встановлено, що шлаколуужні в'язучі на основі кам'яновугільного меленого шлаку Зуївської ТЕС мають підвищені жаростійкі властивості. Таким чином, доведено можливість і доцільність використання кам'яновугільного меленого шлаку при виготовленні лужних жаростійких бетонів. Також альтернативні шлаколуужні в'язучі дозволяють збільшити сировинну базу приготування жаростійких бетонів і зменшити шкоду навколишньому середовищу, що завдається при виробництві цементу.

Ключові слова: шлаколуужне в'язуче, жаростійкий бетон, лінійна усадка, міцність, шлак ТЕС, втрати маси.



INVESTIGATION OF ALKALINE HEAT-RESISTANT BINDERS BASED ON ZUEVSKAYA TPP SLAG

Anna Lischenko

*Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture,
2, Derzhavina Str., Makeyevka, DPR, 86123.*

E-mail: a.n.lischenko@donnasa.ru

Received 30 August 2022; accepted 23 September 2022.

Abstract. In this paper, the thermomechanical properties are studied, the compositions of slag-alkali binders based on ground coal slag of the Zuevskaya TPP are optimized in order to use them for heavy alkaline heat-resistant concretes. The influence of the silicate modulus, as well as the influence of the density of low-modulus liquid glass ($M_s = 2,0$) on the activity of slag-alkali binders, was revealed. The change in the physical and mechanical properties of the stone of slag-alkali binders at ordinary temperature, after drying and firing at a temperature of 1 000 °C was studied. It has been established that slag-alkaline binders based on ground coal slag from the Zuevskaya TPP have increased heat-resistant properties. Thus, the possibility and expediency of using ground coal slag in the manufacture of alkaline heat-resistant concretes has been proved. Also, alternative slag-alkali binders make it possible to increase the raw material base for the preparation of heat-resistant concretes and reduce the environmental damage caused by the production of cement.

Keywords: slag-alkali binder, heat-resistant concrete, linear shrinkage, strength, slag TPP, weight loss.

Актуальность темы

Строительство различных тепловых агрегатов, а также несущих конструкций, работающих в условиях воздействия высоких (постоянных и переменных) температур, требуют увеличения выпуска жаростойких материалов, создания новых жаростойких материалов и разработки таких строительных конструкций, которые позволили бы увеличить срок службы тепловых агрегатов и применить промышленные методы строительства.

При производстве жаростойких и огнеупорных бетонов в качестве вяжущего вещества используют портландцемент с тонкомолотыми кислыми добавками, шлакопортландцемент, глиноземистый и высокоглиноземистый цементы, шлаковые вяжущие, жидкое стекло с различными отвердителями, периклазовый цемент и фосфатные связующие, в частности алюмофосфатные, алюмохромфосфатные, цирконийфосфатные, магнийфосфатные, железосфосфатные и др. [1, 2, 6].

Многие тепловые агрегаты, химические аппараты и другие конструкции работают в усло-

виях воздействия не только высоких температур, но и различных агрессивных сред (газов, расплавов и др.). Наиболее стойкими к агрессивным средам являются жаростойкие бетоны на основе жидкого стекла. Жидкое стекло является сложным в химическом отношении веществом, в котором проявляются свойства ионных, коллоидных и полимерных растворов. Строение жидкого стекла аналогично строению стекольного расплава и его застывшей формы, с одной стороны, силикатного коллоидного раствора и геля, с другой стороны. В результате многих исследований было установлено, что вяжущие свойства бетонов и растворов на жидком стекле обеспечиваются введением отвердителей. Наиболее распространенным является кремнефтористый натрий [3, 4].

Основным преимуществом жаростойких шлакощелочных композиций перед другими видами вяжущих является то, что бетоны на их основе имеют более высокую остаточную прочность и, как следствие, повышенную термостойкость – способность воспринимать многократные циклы нагрева–остывания. Именно термостойкость

является наиболее важной характеристикой, определяющей длительность эксплуатации футеровки, эксплуатируемой в условиях постоянных нагревов и остываний.

Жаростойкие бетоны на жидком стекле характеризуются комплексом достоинств: быстро твердеют, проявляют высокую адгезию практически ко всем минеральным материалам, теряют незначительную часть прочности при дегидратации, имеют высокие показатели термической и химической стойкости, большинство из них водостойки. Недостатком известных видов жидкостекольных бетонов является то, что отвердители жидкого стекла (кремнефторид натрия, металлургические шлаки, нефелиновый шлам, глиноземистый цемент) содержат до 5 % плавней и более. Это оказывает значительное воздействие на снижение огнеупорности и особенно температуры деформации под нагрузкой, что существенно ограничивает сферу применения бетонов.

Анализ литературы позволяет полагать, что этот недостаток можно свести к минимуму или избежать его полностью при использовании щелочных и шлакощелочных вяжущих. Известно, что шлакощелочные вяжущие проявляют высокую активность по отношению к таким материалам, как золошлаковые отходы ТЭС от сжигания каменного угля.

При сжигании твердых видов топлива в топках тепловых электростанций образуются зола в виде пылевидных остатков и кусковой шлак, а также золошлаковые смеси. Они являются продуктами высокотемпературной (1 200...1 700 °С) обработки минеральной части топлива.

В зависимости от температурных условий образование золы и топливных шлаков возможно без плавления в присутствии расплава и при полном расплавлении исходных компонентов. В первом случае золы и шлаки образуются при сжигании низкокалорийных видов твердого топ-

лива. Получение из расплава характерно для гранулированных топливных шлаков. Наиболее характерно получение топливных зол и шлаков в результате взаимодействия расплава с твердыми фазами.

Образование шлаков и зол первых двух групп происходит обычно в слабоокислительной среде, что способствует окислению органических соединений и сульфидов и присутствию соединений железа в трехвалентном виде. Образование отходов третьей группы происходит в восстановительной среде, что приводит к сохранению сульфидной серы и преобладанию двухвалентных соединений железа [1].

В отличие от зол шлаки, образуемые при более высоких температурах, практически не содержат несгоревшее топливо и характеризуются большей однородностью.

Большинство исследователей не обращают внимания на указанные обстоятельства. В то же время А. Н. Ефремов установил [5], что указанные отличия золошлаковых отходов оказывают значительное влияние на их активность по отношению к шлакощелочным вяжущим.

Цель исследования

Изучение физико-механических свойств жаростойких щелочных вяжущих на основе каменного угольного молотого шлака Зуевской ТЭС.

Основной материал

В исследованиях использовались: щелочной раствор NaOH, молотый шлак Зуевской ТЭС с остатком на сите № 008 – 7,8 %. Химический состав шлака приведен в таблице 1.

Исследования прочностных свойств шлакощелочных вяжущих проводились на образцах-кубах с ребром 2 см. Усадка изучалась на балочках 4×4×16 см с корундовыми реперами. Образцы формовались из теста нормальной густоты.

Таблица 1. Химический состав шлака Зуевской ТЭС

Содержание оксидов, % массы							ППП, сверх 100 %
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	RO	R ₂ O	SO ₃	
53,7	22,6	2,1	15,9	2,9	1,5	0,8	–

Все образцы твердели в нормальных условиях при температуре 20 °С и при пропаривании по режиму 2+6+2 часа при температуре изотермической выдержки 85 °С. Перед обжигом кубики просушивались в течение суток до постоянной массы при температуре 110 °С. Обжиг производился по режиму: нагрев и охлаждение со скоростью 200 °С/ч, выдержка при максимальной температуре в течение 4 часов.

Результаты исследования влияния силикатного модуля жидкого стекла на активность вяжущих, приведенные на рисунке 1 показали, что при переходе от жидкого стекла с силикатным модулем 1,5 к стеклу с модулем 2 активность вяжущего существенно возрастает. Дальнейшее увеличение силикатного модуля жидкого стекла приводит к резкому снижению активности шлакощелочных вяжущих.

Изучено влияние плотности низко модульного жидкого стекла ($M_s = 2,0$) на активность шлакощелочных вяжущих. Установлено (рисунок 2), что активность шлакощелочных вяжущих растет с повышением плотности жидкого стекла от 1,20 до 1,30 г/см³. Дальнейшее увеличение концентрации раствора щелочного компонента ведет к существенному снижению прироста активности.

Зависимость предела прочности на сжатие камня шлакощелочного вяжущего от температуры прогрева представлена в таблице 2.

Шлакощелочные вяжущие после 28 суток нормального твердения имеют невысокую активность, равную 41,7 МПа. После сушки до постоянной массы она увеличивается на 20 %.

Прогрев при температуре 400 °С повышает прочность и плотность камня вяжущих.

После обжига при температуре 600 °С относительная остаточная прочность образцов – R_{600}/R_{110} составляет 82 %, у пропаренных образцов она повышается до 89 %.

Результаты исследований, приведенные на рисунке 3, показывают, что при нагреве в температурном интервале 110...700 °С все образцы претерпевают усадку, увеличивающуюся практически прямо пропорционально повышению температуры.

В температурном интервале 700...800 °С наблюдается «скачкообразный» рост объемной усадки.

Скачкообразный рост усадки образцов связан с переходом аморфизированных продуктов твердения и избыточного силиката натрия в пиропластическое состояние. Интенсифицируется чисто физическое спекание, происходит уплотнение и восстановление прочности образцов. После обжига при температуре 1 000 °С рост относительной прочности R_{1000}/R_{110} для вяжущих нормального твердения и пропаренных вяжущих составляет соответственно 93 и 103 %.

При подъеме температуры до 1 000 °С линейные размеры образцов шлакощелочных вяжущих

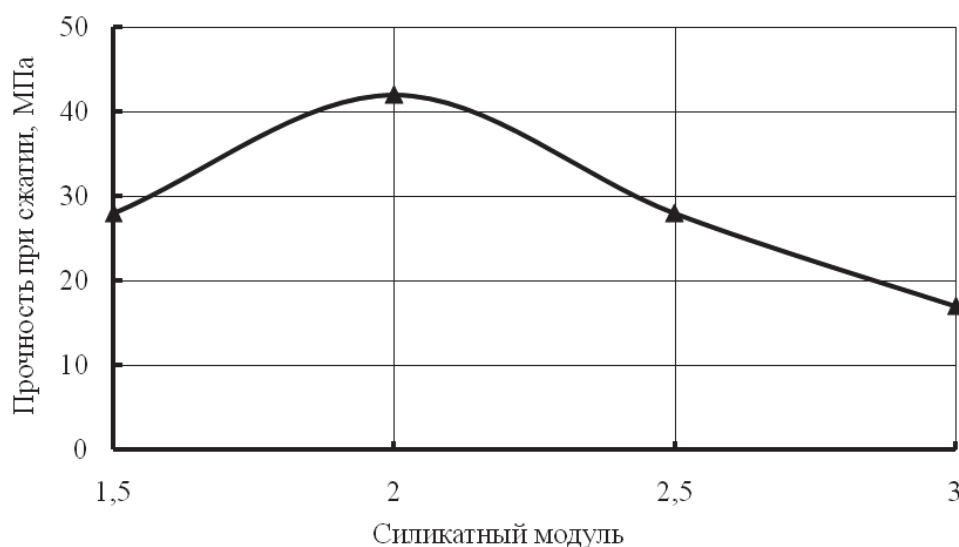


Рисунок 1. Влияние силикатного модуля жидкого стекла на прочность камня шлакощелочных вяжущих после 28 суток нормального твердения.

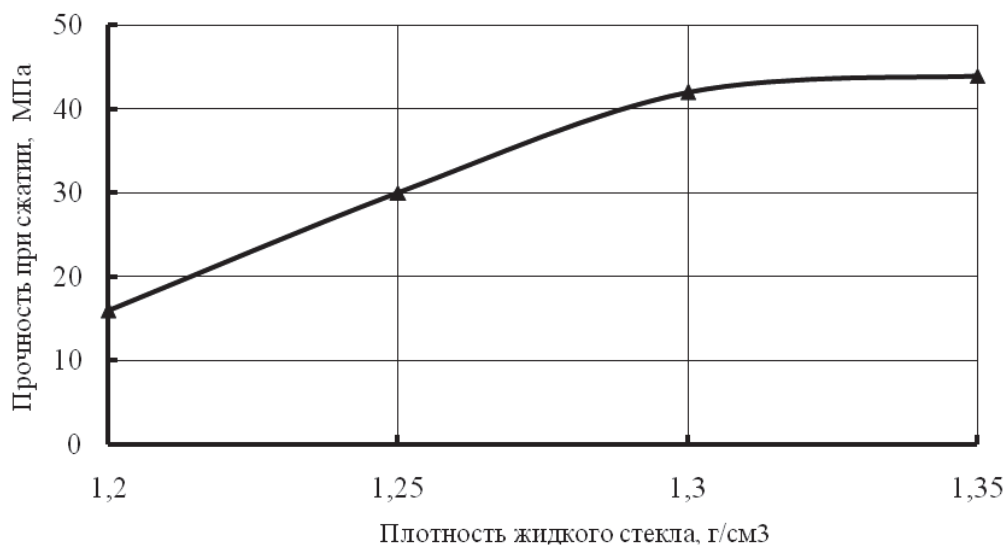


Рисунок 2. Влияние плотности жидкого стекла ($M_s = 2,0$) на прочность камня шлакощелочных вяжущих после 28 суток нормального твердения.

Таблица 2. Зависимость прочности камня шлакощелочных вяжущих при сжатии (МПа – числитель, % – знаменатель) от температуры прогрева

Условия твердения образцов	Температура прогрева, °С						
	20	110	400	500	600	800	1000
28 суток нормального твердения	41,7	$\frac{49,6}{100}$	$\frac{52,3}{105}$	$\frac{44,3}{89}$	$\frac{40,8}{82}$	$\frac{42,4}{86}$	$\frac{46,1}{93}$
пропаривание	39,8	$\frac{46,8}{100}$	$\frac{49,7}{106}$	$\frac{42,2}{90}$	$\frac{41,8}{89}$	$\frac{44,5}{95}$	$\frac{47,9}{103}$

начинают увеличиваться. Связано это, вероятно, с переходом реликтового стекла шлака в пиропластическое состояние и его вспучиванием.

Выводы

Исследовано влияние параметров раствора силиката натрия, условий и длительности твердения на изменение активности шлакощелочных вяжущих. Установлены зависимости предела прочности при сжатии и усадки камня шлакощелочного вяжущего от температуры обжига. На этой основе предложены вяжущие с пределом прочности при сжатии после нормального твердения, пропаривания или автоклавиро-

вания в пределах 39,8...41,7 МПа, а после последующей сушки – 46,8...49,6 МПа. В результате проведенных исследований установлено, что шлакощелочные вяжущие на основе каменноугольного молотого шлака Зуевской ТЭС обладают повышенными жаростойкими свойствами. Таким образом, доказана возможность и целесообразность применения шлака Зуевской ТЭС при производстве шлакощелочных жаростойких бетонов, которая подтверждается экспериментально. При этом вовлечение в производство шлакощелочных вяжущих позволяет увеличить сырьевую базу приготовления жаростойких бетонов и уменьшить ущерб окружающей среде.

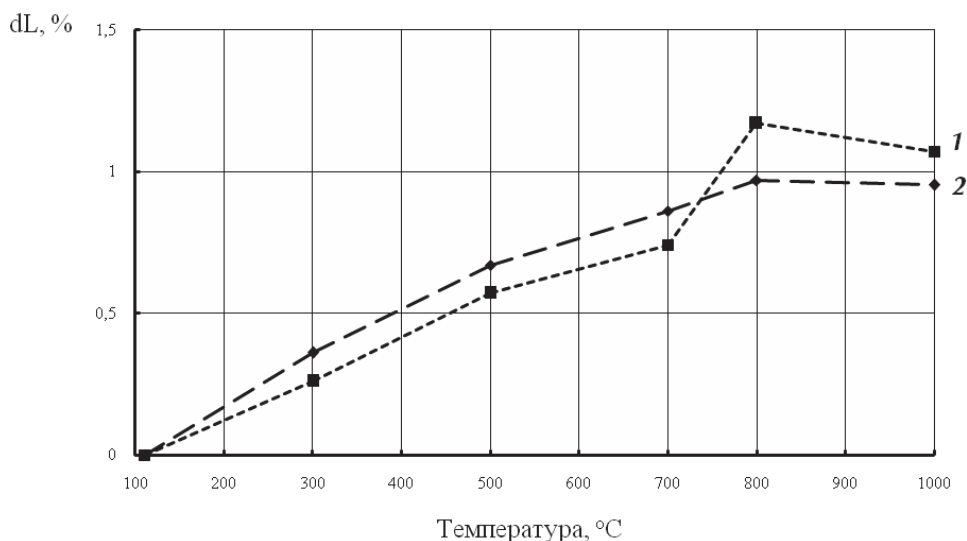


Рисунок 3. Зависимость усадки (dL) камня шлакощелочного вяжущего от температуры обжига: 1 – вяжущие нормального твердения; 2 – пропаренные вяжущие.

Литература

1. Волженский, А. В. Применение зол и топливных шлаков в производстве строительных материалов / А. В. Волженский, И. А. Иванов, Б. Н. Виноградов. – Москва : Стройиздат, 1984. – 256 с. – Текст : непосредственный.
2. Дворкин, Л. И. Строительные материалы из отходов промышленности : учебно-справочное пособие / Дворкин Л. И., Дворкин О. Л. – Ростов-на-Дону : Феникс, 2007. – 369 с. – Текст : непосредственный.
3. Некрасов, К. Д. Жароупорный бетон / К. Д. Некрасов. – Москва : Промстройиздат, 1957. – 283 с. – Текст : непосредственный.
4. Тарасова, А. П. Жаростойкие вяжущие на жидком стекле и бетоны на их основе / А. П. Тарасова. – Москва : Стройиздат, 1982. – 133 с. – Текст : непосредственный.
5. Влияние вида золошлаковых отходов теплоэлектростанций Донбасса на прочностные свойства щелочных алюмосиликатных вяжущих и бетонов на их основе / А. Н. Ефремов, Е. А. Рудич, В. Г. Вешневская [и др.]. – Текст : непосредственный // Вестник ДонНАСА. – 2003. – Выпуск 2003-1(38) Композиционные материалы для строительства. – С. 60–62.
6. Ефремов, А. Н. Влияние добавок шлака и золы-уноса ТЭС на жаростойкие свойства портландцементного камня / А. Н. Ефремов, А. Н. Лищенко. – Текст : непосредственный // Вестник ДонНАСА. – 2010. – Выпуск 2010-1(81) Современные строительные материалы. – С. 221–225.
7. Ефремов, А. Н. Влияние добавок шамота и технического глинозема на жаростойкие свойства

Reference

1. Volzhenskii, A. V.; Ivanov, I. A.; Vinogradov, B. N. The use of ashes and fuel slags in the production of building materials. – Moscow : Stroizdat, 1984. – 256 p. – Text : direct. (in Russian)
2. Dvorkin, L. I.; Dvorkin, O. L. Building materials from industrial waste : educational and reference guide. – Rostov-on-Don : Feniks, 2007. – 369 p. – Text : direct. (in Russian)
3. Nekrasov, K. D. Refractory concrete. – Moscow : Promstroizdat, 1957. – 283 p. – Text : direct. (in Russian)
4. Tarasova, A. P. Heat-resistant binders on liquid glass and concretes based on them. – Moscow : Stroizdat, 1982. – 133 p. – Text : direct. (in Russian)
5. Efremov, A. N.; Rudich, E. A.; Veshnevskaya, V. G. [et. al.]. Influence of the type of ash and slag wastes of Donbass thermal power plants on the strength properties of alkaline aluminosilicate binders and concretes based on them. – Text : direct. – In: *Bulletin of DNACEA*. – 2003. – Issue 2003-1(38) Composite materials for construction. – P. 60–62. (in Russian)
6. Efremov, A. N.; LiShchenko, A. N. Influence of additives of slag and fly ash from thermal power plants on the heat-resistant properties of Portland cement stone. – Text : direct. – In: *Bulletin of DNACEA*. – 2010. – Issue 2010-1(81) Modern building materials. – P. 221–225. (in Russian)
7. Efremov, A. N.; LiShchenko, A. N. Influence of chamotte and technical alumina additives on the heat-resistant properties of alumina cement stone. – Text : direct. – In: *Bulletin of the Odessa State Academy of Civil Engineering and Architecture*. – 2010. – Issue № 35. – P. 155–161. (in Russian)

- каменя глиноземистых цементов / А. Н. Ефремов, А. Н. Лищенко. – Текст : непосредственный // Вестник Одесской государственной академии строительства и архитектуры. – 2010. – Выпуск № 35. – С. 155–161.
8. ГОСТ 25592-2019. Смеси золошлаковые тепловых электростанций. Технические условия = Mixes of fly-ash and slag of thermal plants for concretes. Specifications : принят Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 30 апреля 2019 г. № 118-П) : взамен ГОСТ 25592-91 : дата введения 2020-06-01 / разработан Техническим комитетом по стандартизации ТК 144 «Строительные материалы и изделия». – Москва : Стандартинформ. – 2019. – 20 с. – Текст : непосредственный.
 9. Lee, W. E. Evolution of situ refractories in the 20th century / W. E. Lee, R. E. Moore. – Текст : непосредственный // Journal American Ceramic Society. – 1998. – Volume 81. – № 6. – P. 1385–1410.
 10. Применение зол и золошлаковых отходов в строительстве / Н. И. Ватин, Д. В. Петросов, А. И. Калачев [и др.]. – Текст : непосредственный // Инженерно-строительный журнал. – 2011. – № 4. – С. 16–22.
 11. The effect of pozzolanas on the tricalcium aluminate hydration / M. Collepardi, G. Baldini, M. Pauri [et. al.]. – Текст : непосредственный // Cement and Concrete Research. – 1978. – № 8(6). – P. 741–752.
 12. Semler, C. T. Refractories industry. Status and trends / C. T. Semler. – Текст : непосредственный // Industrial minerals. – 1997. – № 356. – P. 29–37.
 13. Использование золошлаковых отходов в качестве дополнительного цементирующего материала / Танг Ван Лам, Нго Суан Хунг, Б. И. Булгаков [и др.]. – Текст : электронный // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. – 2018. – № 8. – С. 19–27. – URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/ispolzovanie-zoloshlakovyh-othodov-v-kachestve-dopolnitelnogo-tsementiruyuschego-materiala> (дата обращения: 02.09.2022).
 14. Бутт, Ю. М. Химическая технология вяжущих материалов / Ю. М. Бутт, М. М. Сычев, В. В. Тимашев. – Москва : Высшая школа, 1980. – 472 с. – Текст : непосредственный.
 15. Kendall, T. Lafarge refractories monolithiques / T. Kendall. – Текст : непосредственный // Industrial minerals. – 1997. – № 360. – P. 101–107.
 16. Low-cement-bonded castable refractories / T. Eguchi, J. Takita, J. Yoshito [et. al.]. – Текст : непосредственный // Taikabutsu. Overseas. – 1989. – Volume 9. – № 1. – P. 10–25.
 8. GOST 25592-2019. Mixes of fly-ash and slag of thermal plants for concretes. Specifications. – Moscow : Standartinform. – 2019. – 20 p. – Text : direct. (in Russian)
 9. Lee, W. E.; Moore, R. E. Evolution of situ refractories in the 20th century. – Text : direct. – In: *Journal American Ceramic Society*. – 1998. – Volume 81. – № 6. – P. 1385–1410. (in English)
 10. Vatin, N. I.; Petrosov, D. V.; Kalachev, A. I. [et. al.]. The use of ashes and ash and slag waste in construction. – Text : direct. – In: *Engineering and construction magazine*. – 2011. – № 4. – P. 16–22. (in Russian)
 11. Collepardi, M.; Baldini, G.; Pauri, M. [et. al.]. The effect of pozzolanas on the tricalcium aluminate hydration. – Text : direct. – In: *Cement and Concrete Research*. – 1978. – № 8(6). – P. 741–752. (in English)
 12. Semler, C. T. Refractories industry. Status and trends. – Text : direct. – In: *Industrial minerals*. – 1997. – № 356. – P. 29–37. (in English)
 13. Lam, Tang Van; Khung, Ngo Suan; Bulgakov, B. I. [et. al.]. The use of ash and slag waste as an additional cementing material. – Text : electronic. – In: *Bulletin of BSTU named after Shukhov V. G.* – 2018. – № 8. – P. 19–27. – URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/ispolzovanie-zoloshlakovyh-othodov-v-kachestve-dopolnitelnogo-tsementiruyuschego-materiala> (date of the application: 02.09.2022). (in Russian)
 14. Butt, Yu. M.; Sychev, M. M.; Timashev, V. V. Chemical technology of binders. – Moscow : Higher School, 1980. – 472 p. – Text : direct. (in Russian)
 15. Kendall, T. Lafarge refractories monolithiques. – Text : direct. – In: *Industrial minerals*. – 1997. – № 360. – P. 101–107. (in English)
 16. Eguchi, T.; Takita, J.; Yoshito, J. [et. al.]. Low-cement-bonded castable refractories. – Text : direct. – In: *Taikabutsu. Overseas*. – 1989. – Volume 9. – № 1. – P. 10–25. (in English)

Лищенко Анна Николаевна – кандидат технических наук, доцент кафедры технологий строительных конструкций, изделий и материалов ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Научные интересы: вяжущие и бетоны на основе промышленных отходов, жаростойкие и огнеупорные бетоны.

Лищенко Ганна Миколаївна – кандидат технічних наук, доцент кафедри технологій будівельних конструкцій, виробів і матеріалів ДОУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури». Наукові інтереси: в'язучі і бетони на основі промислових відходів, жаростійкі і вогнетривкі бетони.

Lisichenko Anna – Ph. D. (Eng.), Associate Professor, Technologies of Building Structures, Products and Materials Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: binders and concretes on the basis of industrial waste, refractory concretes.