

УДК 666.973.6

**А. Н. ЕФРЕМОВ, В. В. ХАУСТОВА, Д. Ю. БУКИНА**

ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры»

**КОМПОЗИЦИОННЫЕ ШЛАКОЩЕЛОЧНЫЕ ВЯЖУЩИЕ НА ОСНОВЕ  
ГИДРОКСИДА НАТРИЯ, ДОМЕННОГО ГРАНШЛАКА И  
ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ**

**Аннотация.** В нормальных условиях твердения и при пропаривании влияние содержания золы и шлака ТЭС на прочность камня вяжущих практически одинаково, при введении 20...40 % добавок активность вяжущих сохраняется, а при последующем увеличении их содержания наблюдается постепенное, близкое к прямо пропорциональному, снижение активности. При автоклавировании отходы ТЭС проявляют значительно большую активность по отношению к шлакощелочному вяжущему, без снижения прочности содержание золы-унос может быть доведено до 40...60 %, а шлака примерно до 50...80 %, содержание добавок может быть повышено при увеличении длительности твердения и плотности раствора щелочного компонента.

**Ключевые слова:** шлакощелочные вяжущие, гидроксид натрия, зола-унос и шлак ТЭС, активность, условия твердения.

**АНАЛИЗ ПОСЛЕДНИХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ПУБЛИКАЦИЙ**

Шлакощелочные бетоны – одни из наиболее перспективных материалов на основе бесклнкерных вяжущих. Они характеризуются высокими технологическими и эксплуатационными свойствами.

Как известно, шлакощелочные вяжущие – это композиции молотого доменного гранулированного шлака, затворенного водным раствором щелочного компонента. Наиболее типичным щелочным компонентом в них является гидроксид натрия. При концентрации раствора около 20 % он обеспечивает получение вяжущего марок до 400–500 с нормальными сроками схватывания, с повышенной скоростью твердения при обычной температуре, при пропаривании и автоклавировании.

Однако бетоны из таких композиций вяжущих имеют ряд недостатков:

– вследствие недостатка активного оксида алюминия в гранулированном доменном шлаке значительная часть гидроксида натрия в бетоне не связывается в водостойкие соединения и при миграции влаги на поверхность изделий образуются интенсивные высолы, что существенно ухудшает внешний вид конструкций, загрязняет окружающую среду при их смыве атмосферными осадками, удалении ветром;

– наличие свободного гидроксида натрия может вызвать щелочную коррозию бетона, повышает гигроскопичность и капиллярный подсос бетонов;

– из-за кризиса в черной металлургии, при существенном снижении производства чугуна доменный гранулированный шлак становится дефицитом.

Поэтому расширение сырьевой базы шлакощелочных вяжущих при одновременном синтезе новообразований, связывающих оксид натрия в водостойкие соединения, является актуальной задачей.

Исследованиями, проведенными в Киевском национальном университете строительства и архитектуры [1–3] и в Донбасской национальной академии строительства и архитектуры [4, 5] установлено, что введение до 40 % дисперсных золошлаковых отходов в смесь с доменным граншлаком практически не сказывается на снижении активности вяжущих.

Известно, что зола-унос [5, 6] по структуре существенно отличается от шлака тепловых электростанций (ТЭС). В золе-унос до 40...50 % материала может находиться в кристаллическом состоянии,

шлак жидкого удаления на 100 % остеклован. При чем важно, что в золе-унос практически весь оксид алюминия находится в кристаллической фазе. Это, как установлено [7–12], является решающим фактором растворимости оксида алюминия в щелочных растворах и синтеза гидроалюмосиликатов типа  $R_2O \cdot Al_2O_3 \cdot (2-4)SiO_2 \cdot nH_2O$ .

Ранее в исследованиях шлакощелочных вяжущих на фактор различной степени аморфизации оксида алюминия в золе-унос и шлаке ТЭС внимание не акцентировалось.

### ЦЕЛЬ

Разработка шлакощелочных вяжущих на основе гидроксида натрия с добавками аморфизированных золошлаковых отходов ТЭС, которые должны обеспечить синтез гидроалюмосиликатов типа  $R_2O \cdot Al_2O_3 \cdot (2-4)SiO_2 \cdot nH_2O$  и более высокую степень связывания оксида натрия в водостойкие продукты твердения.

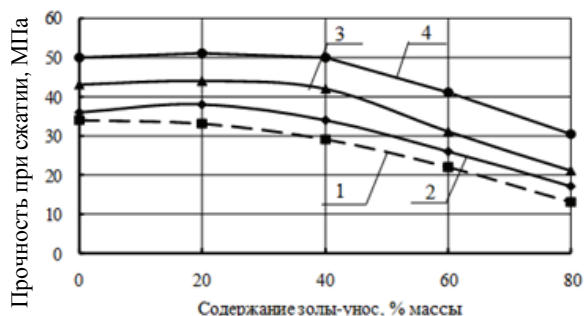
### ОСНОВНОЙ МАТЕРИАЛ

В исследованиях использовался доменный граншлак Донецкого завода «Донецсталь» с модулем основности 1,25.

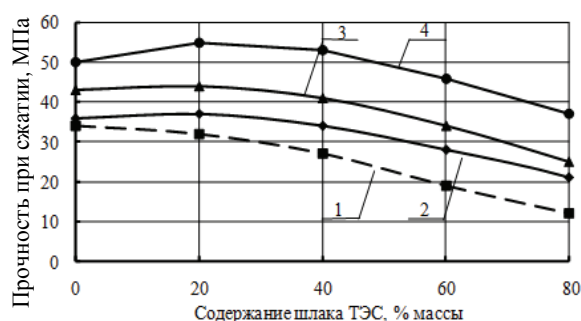
Шлак ТЭС получали отсевом из золошлаковой смеси фракции крупнее 0,316 мм с последующим помолом в лабораторной шаровой мельнице до остатка на сите 0,08 мм 12 %. Зола-унос отсевалясь из той же золошлаковой смеси через сито 0,08 с добавлением 12 % фракции 0,08...0,16 мм. Рентгенограммы шлака и золы показали, что шлаковая составляющая практически полностью аморфизирована. В золе присутствует значительное количество кристаллических фаз. Причем глинозем в ней находится в виде кристаллического муллита, плохо растворимого в щелочных водных растворах.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ АНАЛИЗ

На рисунках 1 и 2 приведены результаты сравнительных исследований влияния содержания золы и молотого шлака ТЭС на активность вяжущих, твердевших в нормальных условиях, при пропаривании и автоклавировании.



**Рисунок 1** – Зависимость активности вяжущих на гидроксиде натрия (плотность раствора 1,20 г/см<sup>3</sup>) от условий твердения и содержания золы-унос ТЭС: 1 – 28 суток твердения в нормальных условиях; 2 – пропаривание; 3 – 90 суток твердения в нормальных условиях; 4 – автоклавирование.



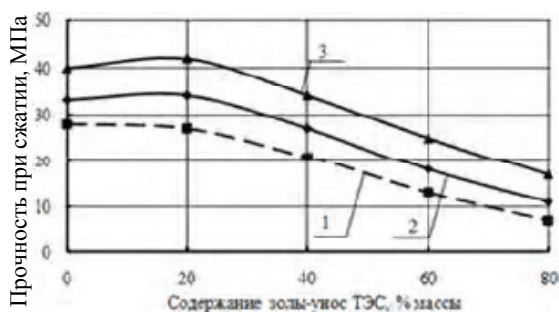
**Рисунок 2** – Зависимость активности вяжущих на гидроксиде натрия (плотность раствора 1,20 г/см<sup>3</sup>) от условий твердения и содержания молотого шлака ТЭС: 1 – 28 суток твердения в нормальных условиях; 2 – пропаривание; 3 – 90 суток твердения в нормальных условиях; 4 – автоклавирование.

Их анализ показывает, что после 28 суток твердения в нормальных условиях влияние содержания золы и шлака ТЭС на прочность камня вяжущих практически одинаково: при введении 20 % добавки активность вяжущих сохраняется, а при последующем увеличении их содержания наблюдается постепенное, близкое к прямо пропорциональному, снижение активности.

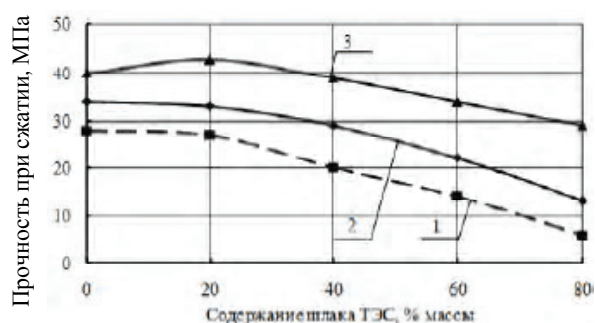
При увеличении длительности нормального твердения до 90 суток и применении пропаривания влияние вида и содержания отхода ТЭС на активность вяжущих остается одинаковым. Однако при сохранении активности бездобавочного вяжущего содержание добавок может быть доведена до 35...40 %.

В условиях автоклавирования шлак ТЭС проявляет существенно большую активность по отношению к шлакощелочному вяжущему. Так, без снижения прочности содержание золы-унос может быть доведена до 40 %, а шлака примерно до 50 %. Кроме того, при максимальном содержании добавок в количестве 80 % прочность образцов с золой составляет 60 % от бездобавочного состава, а со шлаком ТЭС – 75 %.

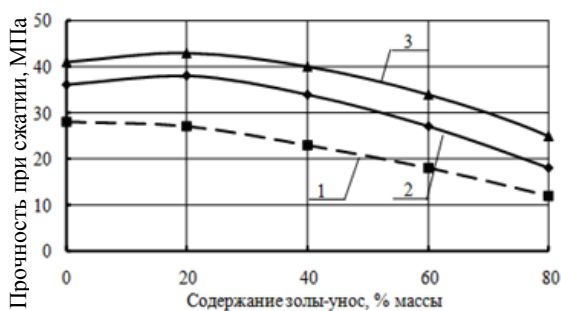
Сравнительные исследования комплексного содержания добавок и плотности раствора гидроксида натрия на активность вяжущих, твердевших в нормальных условиях (рисунки 3 и 4) и при пропаривании (рисунки 5 и 6), показали, что при низком содержании добавок и низкой плотности раствора гидроксида натрия влияние золы и шлака ТЭС на активность вяжущих практически одинаково.



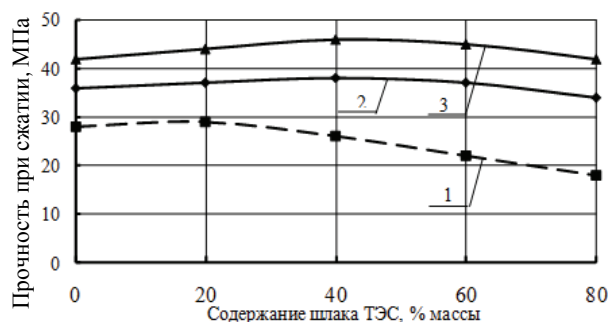
**Рисунок 3** – Зависимость активности вяжущих нормального твердения от плотности раствора гидроксида натрия и содержания золы-уноса ТЭС: 1, 2, 3 – соответственно плотность 1,15; 1,20 и 1,25 г/см³.



**Рисунок 4** – Зависимость активности вяжущих нормального твердения от плотности раствора гидроксида натрия и содержания молотого шлака ТЭС: 1, 2, 3 – соответственно плотность 1,15; 1,20 и 1,25 г/см³.



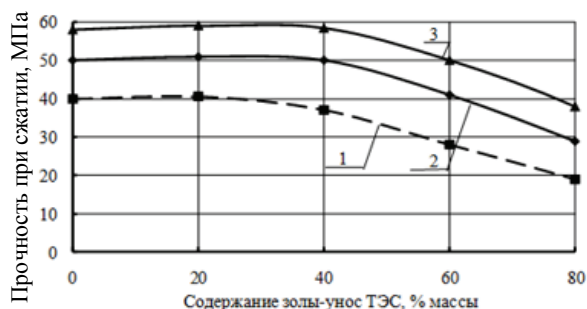
**Рисунок 5** – Зависимость активности вяжущих после пропаривания от плотности раствора гидроксида натрия и содержания золы-уноса ТЭС: 1, 2, 3 – соответственно плотность 1,15, 1,20 и 1,25 г/см³.



**Рисунок 6** – Зависимость активности вяжущих после пропаривания от плотности раствора гидроксида натрия и содержания молотого шлака ТЭС: 1, 2, 3 – соответственно плотность 1,15, 1,20 и 1,25 г/см³.

С увеличением плотности раствора щелочного компонента композиции со шлаком ТЭС показывают существенно более высокую прочность. Так, после 28 суток нормального твердения и при содержании 80 % добавок прочность образцов на растворах плотностью 1,2 и 1,25 г/см³ со шлаком составляет соответственно 12 и 38 МПа, а с золой 11 и 17 МПа. После пропаривания аналогичные показатели увеличиваются при использовании золы до 18 и 24 МПа, а шлака до 33 и 42 МПа.

Еще более существенная разница между композициями с золой и шлаком ТЭС наблюдается после автоклавной обработки (рисунки 7 и 8). При введении 80 % золы активность вяжущих на растворах плотностью 1,15, 1,25 г/см³ составляет 19 и 38 МПа, то при применении шлака 26..60 МПа. Причем при максимальной плотности раствора гидроксида натрия прочность образцов с 80 % шлака выше, чем бездобавочных образцов.



**Рисунок 7** – Зависимость активности автоклавированных вяжущих от плотности раствора гидроксида натрия и содержания золы-уноса ТЭС: 1, 2, 3 – соответственно плотность 1,15, 1,20 и 1,25 г/см³.



**Рисунок 8** – Зависимость активности автоклавированных вяжущих от плотности раствора гидроксида натрия и содержания молотого шлака ТЭС: 1, 2, 3 – соответственно плотность 1,15, 1,20 и 1,25 г/см³.

## ВЫВОДЫ

1. После 28 суток твердения в нормальных условиях влияние содержания золы и шлака ТЭС на прочность камня вяжущих практически одинаково, при введении 20 % добавки активность вяжущих сохраняется, а при последующем увеличении их содержания наблюдается постепенное, близкое к прямо пропорциональному, снижение активности.
2. При увеличении длительности нормального твердения до 90 суток и применении пропаривания влияние вида и содержания отхода ТЭС на активность вяжущих остается одинаковым, однако при сохранении активности бездобавочного вяжущего, содержание добавок может быть доведено до 35...40 %.
3. В условиях автоклавирования шлак ТЭС проявляет значительно большую активность по отношению к шлакощелочному вяжущему, без снижения прочности содержание золы-уноса может быть доведена до 40...60 %, а шлака примерно до 50...80 %.
4. Повышение плотности раствора щелочного компонента увеличивает активность обеих добавок по отношению к шлакощелочному вяжущему.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Щелочные и щелочно-щелочноземельные гидравлические вяжущие и бетоны [Текст] / [А. А. Волянский, В. Д. Глуховский, В. В. Гончаров и др.]; Под общ. ред. В. Д. Глуховского. – К.: Вища школа, 1979. – 232 с.
2. Рунова, Р. Ф. Исследование автоклавных щелочно-щелочноземельных алюмосиликатных материалов [Текст]: автореферат дис. на соискание ученой степени кандидата технических наук / Р. Ф. Рунова / Киевский инж.-строит. ин-т. – Киев: [б. и.], 1972. – 22 с.: ил.
3. Чиркова, В. В. Материалы на основе стеклоподобных бескальциевых алюмосиликатов и соединений натрия [Текст]: Автореф. дис. кандидата техн. наук (05.23.05) / Чиркова Вера Владимировна / Киев. инж.-строит. ин-т. – Киев: [б. и.], 1974. – 22 с.: ил.
4. Ефремов, А. Н. Шлакощелочные вяжущие и бетоны с повышенными жаростойкими свойствами [Текст]: Дис. кандидата техн. наук: 05.23.05 / Александр Николаевич Ефремов. – К., 1981. – 210 с.: ил. – Библиогр.: – С. 143–162.
5. Волженский, А. В. Применение зол и топливных шлаков в производстве строительных материалов [Текст] / А. В. Волженский, И. А. Иванов, Б. Н. Виноградов. – М.: Стройиздат, 1984. – 256 с.
6. Кривенко, П. В. Цементы и бетоны на основе топливных зол и шлаков [Текст] / П. В. Кривенко, В. И. Гоц и др. – К.: ООО «ИПК Экспресс-Полиграф», 2012. – 258 с.
7. Krivenko, P. Alkaline Cements, Concretes and Structures: 50 Years of Theory and Practice [Текст] / P. Krivenko // International Conference «Alkaline Activated Materials» – Research, Production and Utilization. – Praha: Zeithamlova Milena, Ing., 2007. – P. 313–347.
8. Krivenko, P. Hydration-Dehydration Structure Formation Processes in Geocements [Текст] / P. Krivenko, G. Kovalchuk // Proceed Intern. Workshop Geopolymers Binder. – Weimar: [S. n.], 2006. – P. 73–90.
9. Palomo, A. Nature of Alkali Aluminosilicate Polimers. Progress on Research and Commercialisation of Geopolymers [Текст] / A. Palomo, A. Fernandez-Jimenez // International Conference «Alkali Activated Materials» – Research, Production and Utilization. – Praha: Zeithamlova Milena, Ing., 2007. – P. 509–522.
10. Progress on Research and Commercialisation of Geopolymers [Текст] / J. S. J. Van Deventer, J. L. Provis, C. A. Rees et. al. // International Conference «Alkali Activated Materials» – Research, Production and Utilization. – Praha: Zeithamlova Milena, Ing., 2007. – P. 725–734.
11. Davidovits, J. Geopolymers – inorganic polymeric new materials [Текст] / J. Davidovits // Journal of Thermal Analysis. – 1991. – №37(8). – P. 1633–1656.

12. Rowles, V. Chemical optimization of the compressive strength of aluminosilicate geopolymers synthesised by sodium silicate activation of metakaolinite [Текст] / V. Rowles, B. O' Connor // Journal of Materials Chemistry. – 2003. – №13(5). – P. 1161–1165.

Получено 18.04.2018

**О. М. ЄФРЕМОВ, В. В. ХАУСТОВА, Д. Ю. БУКІНА**  
**КОМПОЗИЦІЙНІ ШЛАКОЛУЖНІ В'ЯЖУЧІ НА ОСНОВІ ГІДРОКСИДУ**  
**НАТРІЮ, ДОМЕННОГО ГРАНШЛАКУ І ЗОЛОШЛАКОВИХ ВІДХОДІВ**  
**ТЕПЛОВИХ ЕЛЕКТРОСТАНЦІЙ**  
**ДОУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури»**

**Анотація.** У нормальних умовах твердіння і при пропарюванні вплив вмісту золи і шлаку ТЕС на міцність каменю в'язучих практично однаковий, при введенні 20...40 % добавок активність в'язучих зберігається, а при подальшому збільшенні їх змісту спостерігається поступове, близьке до прямо пропорційного, зниження активності. При автоклавованні відходи ТЕС виявляють значно більшу активність по відношенню до шлаколужного в'язучого, без зниження міцності вміст золи-винесення може бути доведений до 40...60 %, а шлаку приблизно до 50...80 %, вміст добавок може бути підвищено при збільшенні тривалості твердіння і щільності розчину лужного компонента.

**Ключові слова:** шлаколужні в'язучі, гідроксид натрію, зола-винесення і шлак ТЕС, активність, умови твердіння.

**ALEXANDER YEFREMOV, VALERIA HAUSTOVA, DARYA BUKINA**  
**COMPOSITE SLAG-ALKALINE BINDERS BASED ON SODIUM HYDROXIDE,**  
**BLAST-FURNACE GRANULATED SLAG AND ASH-SLAG WASTE OF THERMAL**  
**POWER PLANTS**  
**Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture**

**Abstract.** Under normal conditions of hardening and steaming content influence of the ash and slag of thermal power plants on the strength of a rock binder is almost the same, with the introduction of 20...40 % additives binding activity is retained, and subsequent increase of their content there is a gradual, almost directly proportional, the decrease in activity. When autoclaving waste TPP exhibit significantly greater activity in relation to the slag binder, without reducing the strength of the fly-ash can be brought to 40..60 %, and slag to about 50...80 %, the content of additives can be increased by increasing the duration of hardening and density of the solution of the alkaline component.

**Key words:** slag-alkaline binders, sodium hydroxide, fly ash and TPP slag, activity, hardening conditions.

**Єфремов Александр Николаевич** – доктор технических наук, профессор кафедры технологий строительных конструкций, изделий и материалов ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Научные интересы: вяжущие и бетоны на основе промышленных отходов, огнеупорные бетоны.

**Хаустова Валерия Валерьевна** – магистрант ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Научные интересы: бетоны на основе промышленных отходов.

**Букина Дарья Юрьевна** – магистрант ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Научные интересы: бетоны на основе промышленных отходов.

**Єфремов Олександр Миколайович** – доктор технічних наук, професор кафедри технологій будівельних конструкцій, виробів і матеріалів ДОУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури». Наукові інтереси: в'язучі і бетоны на основі промислових відходів, вогнетривкі бетоны.

**Хаустова Валерія Валеріївна** – магістрант ДОУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури». Наукові інтереси: бетоны на основі промислових відходів.

**Букіна Дар'я Юрієвна** – магістрант ДОУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури». Наукові інтереси: бетоны на основі промислових відходів.

**Yefremov Alexander** – D. Sc. (Eng.), 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.

**Haustova Valeria** – Master's degree student, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: concretes on the basis of industrial waste.

**Bukina Darya** – Master's degree student, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: concretes on the basis of industrial waste.