

УДК 666.973.6/666.972.16

**А. А. Мечай**, кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой (БГТУ);  
**Е. И. Барановская**, младший научный сотрудник (БГТУ);  
**С. В. Ласанкин**, директор (ИП «Ордтех групп»)

### АВТОКЛАВНЫЙ ЯЧЕЙСТЫЙ БЕТОН С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОСТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО ШЛАКА

Работа посвящена разработке состава и исследованию структуры ячеистого бетона автоклавного твердения при использовании в качестве одного из компонентов сырьевой смеси очищенного от металла молотого электросталеплавильного шлака Белорусского металлургического завода. Прочность на сжатие для образцов ячеистого бетона с маркой по плотности D400 при оптимальном соотношении шлака и кварцевого песка в смеси с одновременной заменой 70 мас. % извести увеличилась по сравнению с контрольными в 2,1 раза. Установлено, что введение 2,0 мас. % добавки расширяющего сульфоалюминатного модификатора (PCAM) с целью активации шлака обеспечивает повышение прочности бетона в 2,6 раза по сравнению с контрольными образцами и в 1,2 раза по сравнению со шлаковым бетоном без добавки. Получены составы ячеистого бетона, обладающие повышенной прочностью, морозостойкостью и пониженной сорбционной влажностью. Проведенный рентгенофазовый анализ, а также изучение структуры ячеистого бетона с помощью электронной микроскопии позволили установить положительное влияние электросталеплавильного шлака на процесс формирования продуктов гидросиликатного твердения, представленных в основном низкоосновными гидросиликатами кальция.

The work deals with the development of composition and research of the structure of autoclaved cellular concrete. One of the component of the raw mixture is milled arc-furnace slag of Belorussian metallurgical plant purified of metal. The compressive strength of cellular concrete samples with the mark of density D400 is increased as compared with the reference samples in 2,1 times when 70% of lime has been substituted by the optimal ratio of slag and sand in the mixture. It's proved, that the introduction of 2,0% of additive expansion sulfoaluminate modifier (ESAM) from mass of dry components with the aim of activation of slag increases the strength of concrete in 2,6 times as compared with the reference samples and in 1,2 times as compared with slag concrete without additives. Developed compositions of cellular concrete possess high strength, frost-resistance and low sorption humidity. The roentgenphase analysis and the research of the structure of cellular concrete by electronic microscopy allowed to determine positive influence of arc-furnace slag on the process of formation of hydrosilicate hardening products represented by lowbase hydrosilicates of calcium.

**Введение.** В настоящее время в отвалах Белорусского металлургического завода (БМЗ, г. Жлобин) скопилось около 10 млн. т электросталеплавильного шлака, оказывающего серьезную нагрузку на экологию региона. Ежегодный прирост данного отхода составляет 200–250 тыс. т. На сегодняшний день 40–50% от общей массы шлаков используется для подсыпки дорог, оставшиеся 50–60%, представляющие собой фракцию 0–5 мм, накапливаются в отвалах.

Такой крупнотоннажный отход, как электросталеплавильные шлаки, наиболее целесообразно использовать в производстве строительных материалов. В странах СНГ бурно развивается производство автоклавного ячеистого бетона (в Беларуси в 2010 г. произведено около 3 млн. м<sup>3</sup> данного вида строительного материала). Чрезвычайно актуальной проблемой является необходимость снижения себестоимости производства ячеистого бетона, прежде всего за счет частичной замены извести – дорогостоящего и энергоемкого сырьевого компонента – на доступное техногенное сырье, что позволит увеличить экспортный потенциал и занять доминирующее положение на внутренних рынках при улучшении физико-механиче-

ских свойств бетона. Проблема эффективного использования электросталеплавильного шлака в составе строительных материалов в Республике Беларусь и за рубежом не решена. Главным препятствием является наличие в шлаке тонкодисперсных стальных включений («корольков»), которые не поддаются магнитной сепарации и значительно затрудняют помол материала, а при твердении вяжущей системы вызывают ее разупрочнение. Кроме того, при неполной гидратации ларнита  $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  со временем происходит так называемый силикатный распад (модификационный переход  $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \rightarrow \gamma\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ), сопровождающийся увеличением объема кристаллической решетки на 10–12% и саморассыпанием [1].

Предварительные исследования показали возможность эффективного использования электросталеплавильного шлака в качестве сырьевого компонента автоклавного ячеистого бетона при условии удаления тонкодисперсных стальных включений. Технология помола и очистки шлака от «корольков» разработана иностранным научно-производственным предприятием «Ордтех групп» (г. Минск) и предусматривает использование вальцового пресса с воздушным сепаратором.

Предпосылкой для выбора шлака в качестве одного из компонентов сырьевой смеси автоклавного ячеистого бетона послужил его химический состав. Соотношение  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  позволило установить, что в составе шлака присутствует  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , который обладает вяжущими свойствами.

Исходя из вышеизложенного, цель данной работы заключалась в разработке состава и исследовании структуры ячеистого бетона автоклавного твердения при использовании в качестве одного из компонентов сырьевой смеси очищенного от металла молотого электросталеплавильного шлака БМЗ.

**Основная часть.** В качестве сырьевых материалов для получения ячеистого бетона автоклавного твердения с маркой по плотности D400 в соответствии с СТБ 1570–2005 использовали портландцемент марки М500 (ГОСТ 1078), известь негашеную кальциевую с содержанием активных  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$  72–73 мас. %, песок молотый кварцевый, порообразователь – алюминиевую пудру ПАП-1.

В качестве контрольных приняты образцы, составы которых рассчитывались на получение ячеистого бетона с маркой по плотности D400 по методике Н. П. Сажнева [2].

Шлак вводился в ячеистобетонную смесь взамен 30–90 мас. % кварцевого песка при одновременной замене 70 мас. % извести по сравнению с контрольными образцами. С целью повышения гидравлической активности шлака в качестве активизатора в состав смеси вводился сульфоалюминатный модификатор РСАМ (СТБ 2092–2010), содержание которого составляло 1–3 мас. %.

Формование изделий осуществлялось литьевым способом при водотвердом отношении (В/Т) смеси 0,5, запаривание образцов осуществлялось в лабораторном автоклаве при избыточном давлении насыщенного водяного пара 1,0 МПа, температуре 179,04°C и времени выдержки при рабочем давлении 6 ч.

Электросталеплавильный шлак, используемый в работе, является основным ( $M_o \geq 1$ ). Средний химический состав шлака представлен в табл. 1.

Таблица 1

**Усредненный химический состав шлака**

Содержание компонентов, мас. %					
$\text{SiO}_2$	$\text{CaO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	$\text{MnO}$
23,34	48,04	9,00	12,13	4,52	2,98

Исходя из результатов рентгенофазового анализа (рис. 1) установлено, что фазовый состав используемого в работе шлака характеризуется наличием ларнита  $\gamma\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , шеннонита  $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , мервинита, монтичеллита,

ранкинита, а также железосодержащих фаз, представленных на рентгенограмме.

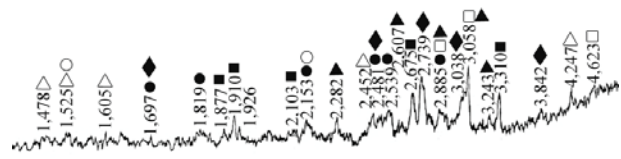


Рис. 1. Рентгенограмма шлака БМЗ:

- – монтичеллит  $\text{MgO} \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ; ■ – мервинит  $3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ; ◆ – шеннонит  $\gamma\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ;
- ▲ – ларнит  $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ; □ – ранкинит  $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ; Δ –  $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ ;
- – магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

Кристаллические фазы шлака медленно гидратируются при нормальных условиях, однако в условиях автоклавной обработки их гидравлическая активность значительно повышается.

Известно [3], что  $\gamma\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  в присутствии тонкомолотого кварцевого песка с удельной поверхностью 250–350 м<sup>2</sup>/кг в автоклаве подвергается гидратации с образованием низкоосновных гидросиликатов кальция, обуславливающих улучшение прочностных характеристик ячеистого бетона.

Результаты эксперимента, представленные в табл. 2, показывают, что максимальной прочностью по сравнению с контрольными обладают образцы ячеистого бетона, в которых отношение кварцевый песок : шлак составляет 1 : 1 при одновременной замене 70 мас. % извести (повышение прочности в 2,1 раза).

Таблица 2

**Прочностные характеристики ячеистого бетона**

Соотношение кварцевый песок : шлак в смеси	Средняя плотность, кг/м <sup>3</sup>	Предел прочности при сжатии, МПа	ККК*
10 : 90	399,1	0,85	53,4
20 : 80	374,4	0,87	62,1
30 : 70	380,5	0,95	65,6
50 : 50	372,3	1,62	116,9
70 : 30	386,2	1,54	103,3
80 : 20	381,9	1,44	98,7
Контрольный образец	390,2	0,78	51,2

\* Коэффициент конструктивного качества (ККК) представляет собой отношение предела прочности при сжатии к квадрату средней плотности материала [4].

С целью изучения возможности более полного использования вяжущих свойств такой системы в качестве активатора твердения была использована добавка РСАМ, которая хорошо зарекомендовала себя в традиционных ячеистобетонных смесях [5]. Добавка вводилась в состав смеси с отношением кварцевый песок : шлак 1 : 1.

Зависимость прочности бетона от содержания РСАМ представлена на рис. 2.

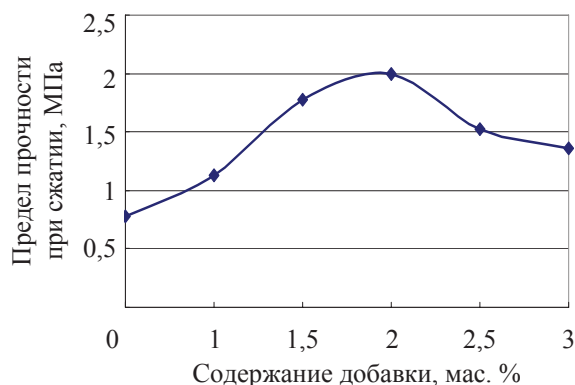


Рис. 2. Зависимость предела прочности при сжатии от содержания добавки РСАМ

Исходя из результатов эксперимента установлено, что введение 2,0 мас. % добавки РСАМ обеспечивает повышение прочности бетона в 2,6 раза по сравнению с контрольными образцами и в 1,2 раза по сравнению со шлаковым бетоном без добавки. Полученные данные можно объяснить исходя из представлений о сульфатной активации шлака, вызванной наличием ангидрита в составе РСАМ, в результате чего обеспечивается взаимодействие  $\text{CaSO}_4$  с  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и водой с образованием гидросульфалоумината кальция (этtringита). Появление тонких игольчатых кристаллов этtringита сопровождается разрушением тонкой оболочки на поверхности частиц шлака, образованной слабоакристаллизованными гидросиликатами и гидроалюмосиликатами кальция, что ускоряет процесс гидратации [3].

Морозостойкость бетона является одним из важнейших факторов, определяющих его долговечность. Чередующаяся кристаллизация льда в порах с последующим оттаиванием приводит к дополнительным внутренним напряжениям, в результате чего могут возникнуть микро- и макротрещины со снижением прочности и возможным разрушением структуры материала. Исходя из вышеизложенного, были проведены исследования по определению морозостойкости ячеистого бетона, в результате которых определено, что марка по морозостойкости ячеистого бетона на основе шлака БМЗ соответствует не менее F25, как и для контрольных образцов.

Сорбционная влажность (гигроскопичность) является важным свойством бетона, оказывающим влияние на его теплофизические свойства. Разработанные составы ячеистого бетона характеризуются пониженной сорбционной влажностью по сравнению с контрольными. Зависимость сорбционной влажности бетона от относительной влажности воздуха приведена на рис. 3.

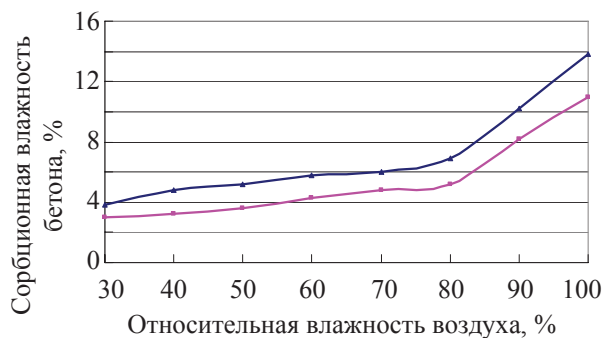
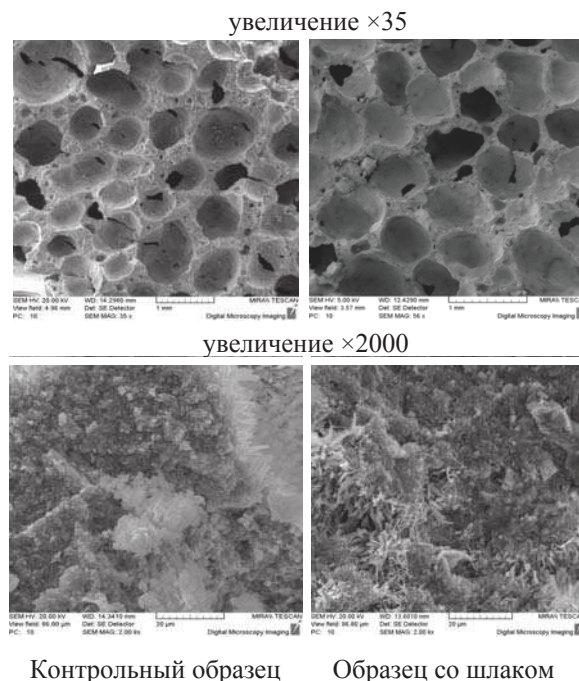


Рис. 3. Зависимость сорбционной влажности бетона от относительной влажности воздуха:  
1 – контрольный образец;  
2 – образец на основе шлака

При среднегодовой относительной влажности воздуха по Беларуси 79% сорбционная влажность бетона на основе шлака составила 5%, контрольного образца – 7%.

Как показывают результаты исследования бетона с помощью электронной микроскопии, образцы с отношением кварцевый песок : шлак 1 : 1 и добавкой РСАМ 2,0 мас. % (оптимальный состав) имеют более однородную структуру и характеризуются равномерным распределением пор (рис. 4) вследствие, вероятно, положительного влияния добавки шлака на реологические свойства смеси.



Контрольный образец      Образец со шлаком

Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки ячеистого бетона

Микроструктура межпоровой перегородки ячеистого бетона оптимального состава на основе шлака представлена скоплениями гидратных



образований различной формы, размеров и степени кристаллизации. Гелеобразная масса продуктов гидросиликатного твердения пронизана игольчатыми кристаллами и их сростками, характерными для низкоосновных гидросиликатов кальция. Часть игольчатых кристаллов «прошивают» поровое пространство бетона, что способствует его упрочнению и повышению прочностных характеристик готовых изделий.

Результаты исследования структуры материала методом электронной микроскопии полностью согласуются с данными рентгено-фазового анализа, представленными на рис. 5. На рентгенограмме образца, содержащего в составе сырьевой смеси оптимальное количество шлака и обладающего максимальной прочностью по сравнению с контрольным, фиксируются дифракционные отражения следующих соединений:  $\beta$ -кварца ( $d = 0,334; 0,246; 0,228; 0,182; 0,154; 0,138$  нм), низкоосновных гидросиликатов кальция группы CSH(I) (общепринятое обозначение в химии цемента гидросиликатов кальция с молярным соотношением Ca : Si, равным 0,8–1,5 по классификации Х. Тейлора [3]) ( $d = 0,319; 0,304; 0,286; 0,278; 0,187$  нм), тоберморита ( $d = 0,304; 0,286; 0,278; 0,193$  нм), ксонотлита ( $d = 0,426; 0,268; 0,193; 0,165; 0,151; 0,130$  нм), а также гидросульфогеррита кальция  $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \times 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$  ( $d = 0,278; 0,256; 0,223; 0,187$  нм), который по своим морфологическим и структурным свойствам аналогичен эттрингиту.



Рис. 5. Рентгенограммы ячеистого бетона:  
 ▲ –  $\beta$ -кварц; □ –  $4\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; ○ – CSH(I);  
 ● – тоберморит  $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; ■ – кальцит  
 $\text{CaCO}_3$ ; ◆ – ксонотлит  $6\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  
 Δ –  $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$

На рентгенограмме бетона оптимального состава на основе шлака увеличивается интенсивность дифракционных отражений низкоосновных гидросиликатов кальция, в том числе тоберморита и ксонотлита, по сравнению с контрольным образцом, что объясняет упрочнение межпоровых перегородок и, следовательно, повышение прочности готовых изделий.

**Заключение.** В результате частичной замены известки и кварцевого песка в составе ячеистобетонной смеси на молотый электроплавильный шлак БМЗ, очищенный от металлических включений, получены образцы бетона с улучшенными физико-механическими свойствами.

Проведенные исследования позволили установить положительное влияние шлака на процесс формирования продуктов гидросиликатного твердения, представленных в основном низкоосновными гидросиликатами кальция, которые, обладая достаточно высокими показателями прочности, значительно увеличивают прочность готовых ячеистобетонных изделий.

На основании полученных результатов разработан оптимальный состав ячеистого бетона, в котором отношение кварцевый песок : шлак составляет 1 : 1 при одновременной замене 70 мас. % известки с добавкой 2 мас. % РСАМ, обладающий повышенной прочностью, маркой по морозостойкости F25 и пониженной сорбционной влажностью.

## Литература

- Троицкий, И. А. *Металлургия алюминия / И. А. Троицкий, В. А. Железнов.* – М.: Металлургия, 1984. – 400 с.
- Производство ячеистобетонных изделий: теория и практика / Н. П. Сажнев [и др.].* – Минск: Стринко, 1999. – 284 с.
- Пашенко, А. А. *Вязущие материалы / А. А. Пашенко, В. П. Сербин, Е. А. Старчевская.* – Киев: Вища школа, 1985. – 440 с.
- Тейлор, Х. *Химия цемента / Х. Тейлор.* – М.: Мир, 1996. – 560 с.
- Барановская, Е. И. *Получение автоклавного газобетона с улучшенными физико-механическими свойствами / Е. И. Барановская, А. А. Мечай // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в.* – 2009. – Вып. XVII. – С. 40–44.

Поступила 26.02.2011