

УДК 658.567.1:691.4

**ЖИДКОЕ СТЕКЛО КАК ВЯЖУЩЕЕ В СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ**

**В.А. Полубояров<sup>1,2</sup>, З.А. Коротаева<sup>1</sup>, Е.В. Волоскова<sup>1</sup>,  
А.А. Жданок<sup>1</sup>, В.В. Булгаков<sup>1</sup>, К.П. Гусев<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии

Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск

<sup>2</sup>ФГБОУВО «Новосибирский государственный технический университет»,  
Новосибирск

**Введение**

В России при сжигании твердого топлива – углей, сланцев, торфа – образуется около 25 млн. тонн в год отвалов золошлаковых смесей. Уровень их утилизации в России составляет примерно 8% [1].

Наиболее распространенным направлением переработки золошлаковых отходов (ЗШО) является использование их в технологии строительных материалов в качестве добавок [2].

На основе ЗШО металлургических предприятий и теплоэлектростанций (ТЭС) можно получать гранулированный теплоизолирующий материал – керамзит, где в качестве вяжущего компонента, способного вспучиваться при термообработке, применять жидкое стекло [3-5].

Таким образом, цель данной работы – разработка методики получения керамзита на основе золошлаковых отходов и жидкого стекла; изучение влияния технологических режимов получения на физико-механические свойства керамзита.

**Экспериментальная часть**

Исходным сырьем для получения керамзита были:

1) зола гидроудаления металлургического предприятия «Завод ферросплавов», г. Новокузнецк;

2) шлак топливный из котельной, работающей на угле Кузнецкого бассейна.

Характеристики ЗШО, использованных для изготовления керамзита, представлены в табл. 1.

Таблица 1. Свойства золошлаковых материалов

№	Материал	Условное обозначение	Фракционный состав		Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	рН
			размер частиц, мм	масс. %		
1	Зола гидроудаления гранулированная	Z1	0.8-0.4	30	27.1	6
			0.4-0.1	65		
			0.1-0.08	4		
			менее 0.08	1		
2	Зола гидроудаления	Z2	менее 0.056	100	22.9	7
5	Зола Z1, подвергнутая МО в течение 30"	Z3	менее 0.056	100	18.1	-
6	Зола Z1, подвергнутая МО в течение 3'	Z4	менее 0.056	100	21.7	-
7	Шлак топливный	SH	менее 0.2	100	79.5	5

В качестве вяжущего был выбран водный раствор силиката натрия ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ , натриевое стекло жидкое) с силикатным модулем (М), т.е. отношением числа молекул диоксида кремния к числу молекул оксида натрия, равным 2.5. Плотность раствора и массовая доля силиката натрия была  $1.46 \text{ г/см}^3$  и 30% соответственно.

Механохимическую обработку (МО) золы гидроудаления проводили в центробежно-планетарной мельнице-активаторе АГО-2. Шлак механохимической обработке не подвергали в виду его высокой удельной поверхности (табл.1).

Фракционный состав золошлаковых отходов определяли по массам фракций, оставшихся на ситах с ячейкой соответствующего размера (табл. 1).

Удельную поверхность исходных и обработанных материалов определяли методом тепловой десорбции аргона (БЭТ) (табл. 1).

Рентгенофазовый анализ (РФА) осуществляли на дифрактометре ДРОН-4 при следующих условиях:  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, угол дифракции  $2\theta$  изменяли от  $10$  до  $70^\circ$  и со скоростью  $2$  град/мин.

Из исходных и механически обработанных порошков золы и шлака изготавливали образцы керамзита по следующей методике:

1) исходные компоненты (золошлаковый наполнитель и жидкое стекло) смешивали и гомогенизировали до тестообразной консистенции. Отношение массы ЗШО к массе жидкого стекла составляло 0.70-1.05 для золы гидроудаления и 0.8 для топливного шлака;

2) формировали шарики диаметром 9-12 мм, которые подвергали предварительной сушке при комнатной температуре ( $22-24^\circ\text{C}$ ) в течение 0, 2 и 48 ч;

3) после предварительной сушки проводили обжиг (вспучивание) при температурах от  $300$  до  $700^\circ\text{C}$ ;

4) у полученных образцов керамзита определяли кажущуюся плотность гранул и прочность при раскалывании гранул.

Влажность гранул керамзита определяли их сушкой при температуре  $105^\circ\text{C}$  в сушильном шкафу до постоянной массы.

Кажущуюся плотность гранул керамзита определяли весовым методом, т.е. рассчитывали отношение массы гранулы к её объему.

Определение прочности при раскалывании гранул керамзита проводили на гидравлическом лабораторном прессе ПЛГ-20 по ГОСТ 9758-2012 [6].

### Результаты и их обсуждение

По полученным экспериментальным данным установлено, что свойства керамзита на основе ЗШО, варьируются в очень широких пределах: прочность при раскалывании гранул –  $8.0-76.8$  МПа; кажущаяся плотность гранул –  $0.43-1.13 \text{ г/см}^3$  в зависимости от продолжительности предварительной сушки, температуры обжига; продолжительности МО, фракционного и фазового состава. Размер гранул керамзита составил 10-15 мм.

Аналогичными методами были изучены свойства промышленного керамзита, соответствующего ГОСТ 9757-90 [7]: прочность при раскалывании гранул –  $42.1-85.2$  МПа; кажущаяся плотность гранул –  $0.76-1.17 \text{ г/см}^3$ . В качестве образца сравнения была выбрана фракция 10-20 мм. Марка данного керамзита по насыпной плотности согласно ГОСТ 9757-90 составляет 600.

## 1. Влияние продолжительности предварительной сушки гранул керамзита на их свойства

Таблица 2. Свойства гранул керамзита

Продолжительность предварительной сушки, ч Вид ЗШО	Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>			Прочность при раскалывании, МПа		
	0	2	48	0	2	48
Z1	0.82±0.01	0.94±0.15	1.13±0.25	11.6±0.5	12.4±0.5	16.2±0.6
Z2	0.44±0.01	0.43±0.01	0.76±0.02	18.6±0.7	9.9±0.4	45.6±1.8
Z3	0.54±0.01	0.69±0.02	0.67±0.02	15.0±0.6	21.7±0.9	38.3±1.5
Z4	0.94±0.15	0.92±0.02	0.91±0.03	12.8±0.5	13.9±0.6	28.1±1.1
SH	0.50±0.01	0.60±0.01	0.68±0.15	26.2±1.0	26.0±1.0	50.6±2.0
Керамзит ГОСТ 9757-90	0.97±0.21			63.7±21.6		

Из табл. 2 видно, что кажущаяся плотность керамзитовых гранул из золы гидроудаления, подвергнутых обжигу без предварительной сушки и после 2 ч предварительной сушки, находится в пределах 0.40-0.60 г/см<sup>3</sup>. Плотность гранул керамзита, подвергнутых обжигу после предварительной сушки в течение 48 ч, примерно в 2 раза больше и составляет 0.78 г/см<sup>3</sup>. Такая же закономерность наблюдается и в изменении прочности. Наименьшей прочностью при раскалывании (10-20 МПа) обладают гранулы керамзита, полученные обжигом сырцовых гранул после 0 и 2 ч предварительной сушки. Прочность гранул керамзита, обожжённых после предварительной сушки в течение 48 ч, составляет 35.2-46.5 МПа.

Аналогичные зависимости свойств (кажущаяся плотность, прочность при раскалывании) от времени предварительной сушки имеют гранулы керамзита и на основе топливного шлака (табл. 2).

Различная плотность и прочность гранул керамзита, подвергнутых обжигу, после 0, 2 и 48 ч предварительной сушки объясняется различной морфологией гранул (рис. 1).

Как видно (рис. 1а), морфология сколов керамзита, полученного обжигом сырцовых гранул без предварительной сушки, отличается большим количеством крупных пор, распределенных по всему объёму гранулы, и практически отсутствием поверхностной «корки».

На сколах гранул, полученных обжигом после предварительной сушки в течение 2 ч, наблюдаются крупные поры в центре, а в приповерхностном слое – мелкие (рис. 1б). Такая внутренняя структура керамзита не является однородной, что может быть причиной их невысокой прочности (табл. 2).

В процессе обжига гранул керамзита после длительной предварительной сушки (в течение 48 ч) образуется большое количество мелких пор, а крупные поры могут присутствовать в самом центре гранулы (рис. 1в). Мелкопористая структура является более плотной и однородной. Этим, скорее всего, и объясняется высокая прочность гранул керамзита, подвергнутых обжигу после продолжительной предварительной сушки (табл. 2).

Аналогичное изменение морфологии от продолжительности предварительной сушки наблюдается и на сколах гранул керамзита, полученных на основе других ЗШО (табл. 1) и силиката натрия.

Мелкопористая структура, которая получается обжигом гранул керамзита после продолжительной их сушки в течение 48 ч, аналогична структуре керамзита промышленного производства (рис. 1г). При этом керамзит, полученный на основе ЗШО и жидкого стекла, и керамзит промышленного производства имеют схожие свойства (табл. 2).

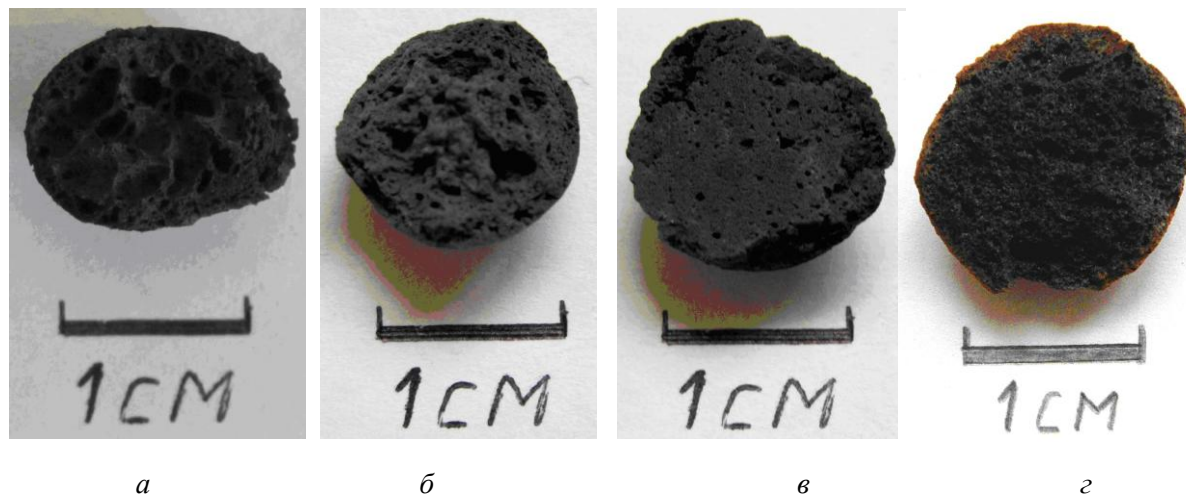


Рис. 1. Сколы гранул керамзита на основе золы (Z1) и силиката натрия, полученного обжигом при 300°C, после предварительной сушки в течение: а – 0 ч; б – 2 ч; в – 48 ч и (г) гранул керамзита промышленного изготовления.

Повышение прочности гранул керамзита в процессе предварительной сушки и обжига может быть связано с протеканием химических реакций при этом.

С помощью РФА было установлено, что в процессе предварительной сушки происходит увеличение интенсивности рефлекса при  $2\theta = 35.8$  град, соответствующего кристаллической фазе силиката натрия  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . Количество образовавшегося силиката натрия пропорционально продолжительности предварительной сушки.

Увеличение интенсивности рефлекса, соответствующего фазе силиката натрия, наблюдается на дифрактограммах керамзита на основе зол гидроудаления, представленных в табл. 1 (Z1-Z4).

С помощью РФА установили, что в процессе предварительной сушки гранул керамзита на основе топливного шлака кислотный оксид кремния (IV) вступает во взаимодействие с жидким стеклом. Это подтверждается уменьшением интенсивностей рефлексов на дифрактограммах при  $2\theta = 26.8$  и  $21.28$  град.

Таким образом, при получении керамзита на основе ЗШО, протекают химические реакции между основными компонентами ЗШО (в основном  $\text{SiO}_2$  и его водными формами) и жидким стеклом.

Подтверждением протекания химических реакций между компонентами ЗШО и жидким стеклом является ожигание смеси, которое наблюдали во всех случаях получения керамзита, что, скорее всего, является результатом реакции нейтрализации (применяемые ЗШО имеют слабокислый характер (табл. 1), а жидкое стекло – щелочной). Образующаяся при этом вода способствует более медленной сушке гранул, т.к. после 2 ч предварительной сушки влажность гранул незначительно отличается от влажности свежескатанных гранул.

Таким образом, кажущаяся плотность и прочность при раскалывании гранул керамзита зависит от продолжительности предварительной сушки гранул керамзита перед термической обработкой. При этом гранулы керамзита на основе ЗШО и силиката натрия, полученные обжигом после продолжительной предварительной сушки, имеют мелкопористую структуру аналогичную гранулам керамзита

промышленного производства. В процессе предварительной сушки и последующим обжигом гранул протекает химическая реакция между основными компонентами ЗШО и жидкого стекла.

## 2. Влияние температуры обжига гранул керамзита на их свойства

Зависимости влияния температуры обжига на изменение кажущейся плотности и прочности при раскалывании гранул керамзита (после предварительной сушки в течение 48 ч) представлены на рис. 2.

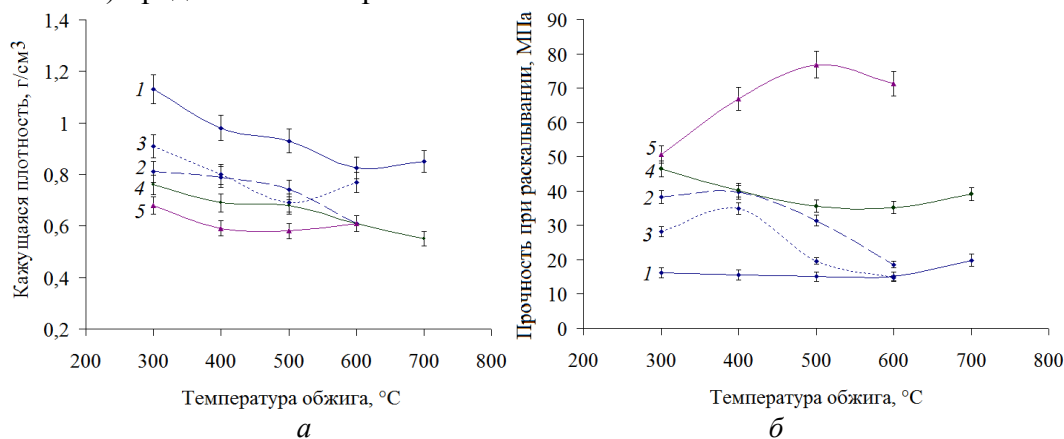


Рис. 2. Зависимости кажущейся плотности (а) и прочности при раскалывании (б) гранул керамзита на основе: 1 – Z1; 2 – Z3; 3 – Z4; 4 – Z2; 5 – SH и жидкого стекла от температуры обжига

При увеличении температуры обжига с 300 до 700°C происходит уменьшение плотности керамзита (рис. 2а) на основе всех исследованных ЗШО (табл. 1).

В случае керамзита на основе Z1 и Z2 повышение температуры обжига гранул керамзита способствует понижению прочности при раскалывании (рис. 2б, кривые 1 и 2).

Керамзит на основе зол Z3, Z4 и топливного шлака SH (табл. 1) отличается экстремальным поведением зависимости прочности при раскалывании гранул от температуры обжига. Максимумы прочности при раскалывании гранул керамзита наблюдаются при температуре обжига 400°C (рис. 2б, кривые 2 и 3). Гранулы керамзита на основе шлака SH имеют экстремум прочности, равный 76.8 МПа (рис. 2б, кривая 5), после обжига при температуре 500°C.

На дифрактограммах керамзита из зол гидроудаления (табл. 1) при увеличении температуры обжига гранул наблюдали уменьшение интенсивности гало, соответствующего аморфным формам оксида кремния (IV). После обжига при температуре 700°C появляется новая кристаллическая фаза кристобалита состава SiO<sub>2</sub>. Проведя анализ данных, установили, что образование кристаллической фазы не способствует повышению прочности при раскалывании гранул керамзита на основе применяемых зол.

При повышении температуры обжига до 600°C гранул керамзита на основе топливного шлака способствует формированию кристаллической фазы оксида кремния (IV) и уменьшению его аморфных видов. Такие выводы сделаны на основе данных РФА.

Проведя анализ данных было замечено, что образование кристаллической фазы оксида кремния (IV) в процессе обжига (600°C) способствует формированию гранул керамзита с высокой прочностью при раскалывании (рис. 2, кривая 5).



Таким образом, кажущаяся плотность и прочность гранул керамзита зависит от температуры обжига. При повышении температуры обжига формируются различные по кристалличности кремнийсодержащие фазы.

### **3. Влияние фракционного состава (дисперсности) ЗШО на свойства керамзита**

Как видно из табл. 2 кажущаяся плотность гранул керамзита, полученных из золы с более крупными частицами (Z1, табл. 2), выше практически в 2 раза, чем у керамзита, полученного из мелкодисперсной золы (Z2, табл. 2), при одинаковых условиях. А прочность наоборот – ниже (табл. 2). Такое соотношение свойств сохраняется и при других температурах обжига сырцовых гранул (рис. 2, кривые 1 и 4).

Это является вполне естественным, т.к. мелкие частицы (у золы Z2) обладают лучшей реологией и в процессе обжига такой материал является более эластичным. Вследствие этого при термообработке он способен увеличивать свой объем больше, а, следовательно, гранулы керамзита имеют меньшую плотность (табл. 2, Z1 и Z2).

Высокая прочность гранул керамзита из мелкодисперсной золы Z2 объясняется тем, что частицы дисперсной фазы меньшего размера укладываются более плотно друг относительно друга и имеют больше точек контакта. Следовательно, прочность такого материал выше почти в 3 раза: 16.0 МПа для Z1 и 45.6 МПа – Z2 (табл. 2).

Аналогично объясняется высокая прочность гранул керамзита на основе топливного шлака SH.

Таким образом, прочность гранул керамзита зависит от дисперсного состава ЗШО: чем меньше размер частиц, тем ниже кажущаяся плотность гранул керамзита и выше их прочность при раскалывании.

### **4. Влияние механохимической обработки ЗШО на свойства керамзита**

Зола, подвергнутая механохимической обработке в течение 30 секунд (Z3), имеет наименьшую удельную поверхность (табл. 1). Но гранулы керамзита на её основе обладают наибольшей прочностью (39.6 МПа) при прочих равных условиях. Зола, подвергнутая механохимической обработке в течение 3 минут (Z4), имеет удельную поверхность немного выше, чем у золы Z3 (табл. 1). Однако, прочность гранул керамзита на основе золы Z4 не превышает 34.9 МПа. Исходная зола гидроудаления Z1 имеет наибольшую удельную поверхность, но прочность гранул керамзита на её основе не выше 19.8 МПа (рис. 2б, кривая 1).

Такая зависимость повышения прочности гранул керамзита при уменьшении удельной поверхности золы на основе, которой они изготовлены, может быть связана с уменьшением размеров кристаллических фаз и аморфизацией компонентов золы в процессе МО, что подтверждается данными РФА.

Повышение прочности гранул керамзита на основе зол, подвергнутых МО, может быть связано с более полным протеканием реакции между компонентами золы и жидким стеклом, а также с формированием новых аморфных фаз кремнезема, которые не наблюдаются на дифрактограммах керамзита на основе Z1 и Z2.

Таким образом выявлено, что МО золы гидроудаления влияет не только на физические свойства керамзита на ее основе, но и на его фазовый состав.

## **Заключение**

1. Показано, что физико-механические свойства керамзита можно варьировать в широких пределах, изменяя технологические условия его получения: продолжительность предварительной сушки гранул, температуру обжига, дисперсность и продолжительность механохимической обработки золошлаковых отходов.

2. Установлено, что полученный керамзит на основе золошлаковых отходов не уступает по прочностным показателям промышленному керамзиту, соответствующего ГОСТ 9757-90, и имеет аналогичную мелкопористую структуру.

3. Показано, при получении керамзита на основе золошлаковых отходов и жидкого стекла в процессе предварительной сушки и последующего обжига протекают химические реакции между компонентами золошлаковых отходов и жидкого стекла, а также фазовые превращения.

## **Литература**

1. Новоселова О.А., Целыковский Ю.К. Образование и накопление золошлаковых отходов на тепловых угольных электростанциях Российской Федерации // «ALITInform» международное аналитическое обозрение. 2013. №1. С. 68.
2. Бернацкий А.Ф., Себелев И.М. Области применения золошлаковых отходов в строительной отрасли // Известия высших учебных заведений. Строительство. 2012. №1. С. 25-32.
3. Барабанщиков Ю.Г. Строительные материалы и изделия. – М.: Издательский центр «Академия», 2008. 368 с.
4. Денисов Д.Ю., Абдрахимов В.З. К вопросу использования жидкостекольных композиций в производстве теплоизоляционных материалов // Известия высших учебных заведений. Строительство. 2011. №11. С. 32-37.
5. Абдрахимов В.З., Семенычев В.К., Ковков И.В., Денисов Д.Ю., Куликов В.А., Вдовина Е.В. Использование жидкого стекла и техногенного сырья в производстве огнеупорных водостойких теплоизоляционных материалов // Огнеупоры и техническая керамика. 2011. №3. С. 26-35.
6. ГОСТ 9758-2012. Заполнители пористые неорганические для строительных работ. Методы испытаний. – М.: Стандартинформ, 2014.
7. ГОСТ 9757-90. Гравий, щебень и песок искусственные пористые. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2007.