

УДК 691.327

**Вагапов Р.Ф.** – кандидат технических наук, доцент

E-mail: niistroy@mail.ru

**Синицин Д.А.** – кандидат технических наук, заведующий лабораторией

E-mail: d4013438@yandex.ru

**Оратовская А.А.** – кандидат технических наук, ведущий научных сотрудник

**Тэненбаум Г.В.** – заведующий отделом

**ГУП институт БашНИИСтрой**

Адрес организации: 450064, Россия, г. Уфа, ул. Конституции, 3

## Строительные материалы на основе промышленных отходов Республики Башкортостан

### Аннотация

Представлен опыт получения бесцементного известьесодержащего вяжущего на основе отходов производства кальцинированной соды. Показано, что наиболее оптимальным с технологической точки зрения является использование фильтрованного свежего шлама, что позволит снизить содержание в нём хлоридов и получить более однородное вяжущее. Приведены результаты лабораторных исследований по влиянию замены части песка на золу-уноса при производстве тяжёлых бетонов, строительных растворов и пенобетона. Показана возможность замены до 50 % песка на золу-уноса без снижения прочности раствора или бетона.

**Ключевые слова:** ячеистый бетон, отходы содового производства, бесцементное известьесодержащее вяжущее, зола-уноса.

Одним из важнейших направлений в области производства строительных материалов в Республике Башкортостан (РБ) являются вопросы получения строительных материалов и изделий на основе крупнотоннажных отходов различных отраслей промышленности. Актуальность этого направления обусловлена двумя факторами:

- экологическая составляющая, т.к. в настоящее время на промышленных предприятиях Башкирии скопилось большое количество отходов промышленного производства, занимающих значительные площади, и объём их возрастает с каждым годом;
- экономическая составляющая, т.к. при больших объёмах промышленного и гражданского строительства в республике периодически возникает нехватка кондиционных строительных материалов: цемента, извести, качественных заполнителей и т.п.

Наиболее перспективным является комплекс работ, связанных с поиском возможных областей применения отходов производства кальцинированной соды ОАО «Сода» (г. Стерлитамак). Как известно, производство кальцинированной соды по распространённому в настоящее время аммиачному способу сопровождается образованием большого количества отходов в виде шламов дистиллерной жидкости. Годовой сброс отходов составляет около 400 тыс. м<sup>3</sup>. На 1 т продукции приходится 8-10 м<sup>3</sup> шламов, содержащих в своём составе 200-250 кг твёрдой фазы. Эти отходы сливаются в специальные шламобассейны, где происходит оседание твёрдых частиц. В настоящее время в шламохранилищах ОАО «Сода» накоплено десятки миллионов тонн (в пересчёте на сухое вещество) отходов содового производства, для хранения которых отведены сотни гектаров земельных угодий.

Твёрдая фаза дистиллерной жидкости (ТОС) представляет собой шлам влажностью от 25 до 60 %, содержащий тонкодисперсные частицы, состоящие в основном из карбонатов кальция. Также в ней содержатся карбонат магния, гидроксиды кальция и магния, примеси гипса и хлоридов кальция, натрия, аммония и глинистых соединений. Содержание хлоридов зависит от влажности материала, которая увеличивается с глубиной его нахождения.

Исследованиями, выполненными в институте БашНИИСтрой в 1970-1980 гг., было установлено, что путём обжига ТОС при  $t = 850-950$  °С получается продукт, который проявляет активные свойства подобно извести. На его основе при совместном помеле с кварцевым песком было получено бесцементное известьесодержащее вяжущее (ИВС). Лабораторные исследования показали, что из него можно изготавливать автоклавный ячеистый бетон, тяжёлый бетон марок от М50 до М200, силикатный кирпич марки по

прочности до М200, не уступающие по техническим свойствам аналогичным изделиям из кондиционных материалов [1]. Это вяжущее возможно также использовать в качестве минерального пластификатора для приготовления строительных бетонов и растворов.

В лаборатории строительных материалов института БашНИИстрой были разработаны технические условия на ТОС и ИВС, рекомендации по приготовлению тяжёлого бетона, строительного раствора и автоклавного газобетона на основе ИВС, а также технологический регламент по производству из него мелких стеновых блоков из газобетона на основе ИВС. В 1970-х гг. было получено несколько авторских свидетельств на бесцементные вяжущие автоклавного и неавтоклавного твердения и 4 зарубежных патента.

Экспериментально было установлено, что обожжённый ТОС способен активизировать вяжущие свойства гранулированного доменного шлака или золы от сжигания бурого угля. Оптимально подобранные смеси обеспечивают получение бесцементного вяжущего неавтоклавного твердения, в котором полностью исключается использование извести и цемента, и при этом происходит полная или частичная замена песка на золу или шлак. Такие вяжущие могут быть использованы для приготовления строительных растворов и низкомарочных бетонов (до марки М200).

Результаты лабораторных исследований, выполненных в институте БашНИИстрой, неоднократно проверялись в производственных условиях. В 1980 г. на ПО «Сода» (г. Стерлитамак) на основе технологии, разработанной институтом БашНИИстрой, по проекту институтов «Башпромстройпроект» (г. Уфа) и «НИОХИМ» (г. Харьков) было построено и введено в эксплуатацию опытное производство ИВС из обожжённых отходов содового производства и кварцевого песка [3]. Первоначально вяжущее использовалось для замены извести при производстве силикатного кирпича на Стерлитамакском комбинате строительных материалов, а также для улучшения пластичности и частичной замены цемента при производстве строительных растворов и низкомарочных бетонов в ряде организаций г. Стерлитамака и г. Уфы. В 1984 г. была пущена в эксплуатацию опытная линия по производству мелких стеновых газобетонных блоков автоклавного твердения на основе бесцементного вяжущего. Блоки характеризовались плотностью 600-700 кг/м<sup>3</sup> и прочностью 2,5...5,0 МПа. Производство блоков осуществлялось по литейной технологии с последующей разрезкой вспученного массива на блоки и автоклавной обработкой при давлении насыщенного пара 0,8 МПа и изотермии в течение 8 ч. После освоения технологии изделия из бесцементного газобетона полностью соответствовали требованиям ГОСТ 21520-89.

Автоклавные газобетонные блоки на основе ИВС использовались для возведения жилых домов и сельскохозяйственных построек. В экспериментальном порядке в 1985 г. в двух деревнях Ишимбайского района РБ из этих блоков были построены 9 одноэтажных жилых домов. Отделка наружных стен из-за отсутствия специальных составов была выполнена путём оштукатуривания обычными строительными растворами. Заселение домов было осуществлено осенью 1985 г. При обследовании зданий после полугодия эксплуатации весной 1986 г. не обнаружено промерзания стен, за исключением узлов сопряжения стен и панелей перекрытия, где была недостаточная теплоизоляция мостиков холода. По свидетельству жильцов, наружные стены и дома в целом тёплые, сухие, условия проживания комфортные [3]. Выполненное в 2002 г. обследование этих домов показало, что через 17 лет эксплуатации они находятся в хорошем состоянии.

Технологическая линия по получению бесцементного вяжущего была создана как опытная, поэтому запроектирована маломощной. В связи с этим в 1986 г. она была закрыта на реконструкцию с целью увеличения производительности, однако из-за недостатка финансирования реконструкция не была завершена, и производство больше не возобновлялось. Но сравнительно небольшой срок действия опытной линии показал техническую возможность изготовления газобетонных блоков из бесцементного известьесодержащего вяжущего на основе отходов производства кальцинированной соды, при этом выпускаемая продукция по качеству была не хуже изделий, производимых с применением извести и цемента.

Необходимо отметить, что сырьём для экспериментальных исследований и опытного производства в 1980-х гг. служил шлак, добываемый из участков шламонакопителя, в которые уже долгие годы не сливали свежие шламы. Эти отходы имеют значительную неоднородность состава, т.к. при длительном нахождении в отстойнике происходит разделение мелких и крупных частиц неравномерно как по площади, так и по глубине.

Неоднородность исходного сырья усложняет технологию изготовления и приводит к снижению качества конечного продукта. Кроме того, одним из сложных вопросов технологии производства обожжённого ТОС является добыча и подача водонасыщенного шлама перед обжигом, т.к. в естественных условиях шлам очень медленно (в течение многих лет) отдаёт воду, при этом осушаются только верхние слои.

В 2008 г. на ОАО «Сода» были опробованы опытные пресс-фильтры импортного производства, которые позволяют обезвоживать (фильтровать) шлам и получать готовый к обжигу обезвоженный ТОС, что позволяет значительно улучшить технологию и получать максимально однородный конечный продукт (вяжущее), кроме того, фильтрованный ТОС можно использовать и в необоженном виде. При фильтровании шлама также снижается содержание хлористых солей в твердой фазе, что позволяет расширить область применения полученного бесцементного вяжущего. Наиболее оптимальным при этом является использование свежееотфильтрованного шлама, поступающего непосредственно с производства, который имеет однородный химический состав, что позволило бы повысить качество выпускаемого вяжущего.

В настоящее время в институте БашНИИстрой ведётся поиск путей использования необоженных фильтрованных ТОС при производстве строительных материалов, что позволит обеспечить существенный экономический эффект в результате отсутствия затрат на обжиг, а также разработка оптимальных составов смесей для изготовления автоклавных газобетонных блоков с использованием обожжённых фильтрованных ТОС вместо извести. В рамках этой работы в 2008 г. институтом получен патент на изобретение «Способ получения вяжущего автоклавного твердения» [4].

Таким образом, экспериментальными исследованиями, производственными испытаниями и успешно действовавшим опытным производством доказано, что известьесодержащие шламы дистиллерной жидкости – отход производства кальцинированной соды – являются потенциальным сырьевым источником при производстве строительных материалов (газобетона, силикатного кирпича, строительных растворов) в качестве замены извести. Помимо экономии природного сырья, в частности, известняка, использование отходов производства помогло бы решать экологические задачи, связанные с освобождением сотен гектаров земель под устройство шламонакопителей.

Другим крупнотоннажным отходом промышленных предприятий Республики Башкортостан является зола от сжигания бурого угля на Кумертауской ТЭЦ. Как известно из мирового опыта, золы тепловых электростанций – дешёвый источник сырья для производства различных строительных материалов и изделий. В Республике Башкортостан зола от сгорания бурого угля на Кумертауской ТЭЦ на протяжении десятков лет применялась в основном в качестве отощителя при производстве керамического кирпича. С учётом опыта других регионов и особенностей имеющейся бурогоугольной золы институтом БашНИИстрой за последние годы был выполнен ряд исследований для оценки возможности применения золы Кумертауской ТЭЦ для производства строительных материалов и изделий.

Как известно, свойства исходной золы обусловлены видом и режимом сжигаемого топлива. Исследуемые золы Кумертауской ТЭЦ относятся к низкокальциевым золам: содержание СаО составляет до 20 %. Согласно данным химического и петрографического анализов в Кумертауской золе содержится до 80 % стекловидной фазы, которая представлена геленитом, мелилитом, гематитом. Кристаллическая фаза представлена обломками кварца. Кроме того, в золе содержится некоторое количество органического компонента – несгоревшего угля, который отрицательно влияет на свойства получаемого строительного материала.

Характеристики золы-уноса и золошлаковых смесей, предназначенных для использования в бетонах, регламентированы стандартами России ГОСТ 25818-91 [1], ГОСТ 25592-91 [2]. Золы Кумертауской ТЭЦ по отдельным показателям не соответствуют требованиям указанных стандартов. В связи с этим возникла необходимость провести экспериментальные исследования по обоснованию возможности использования этих зол в качестве мелкодисперсного кремнеземистого компонента в составах строительных растворов и тяжелых бетонов с целью улучшения их технических и технологических свойств.

Исследования по оценке эффективности использования золы в строительных растворах осуществлялись согласно требованиям СП 82-101-98, ГОСТ 28013-98 и ГОСТ 5202-86, предъявляемым к строительным растворам. В качестве исходных материалов применялись цемент по ГОСТ 10178-85 и песок для строительных работ по ГОСТ 8736-96. В качестве минеральных добавок использовались известковое тесто как минеральный пластификатор, зола-уноса и зола-гидроудаления. При этом изучалось влияние введения этих отходов на технические характеристики растворов смесей и затвердевших растворов. Для определения прочности растворов из смесей изготавливались образцы  $7 \times 7 \times 7$  см, которые твердели в нормально-влажностных условиях в течение 28 суток.

Экспериментами доказано, что при замене части песка (около 25 %) на золу-уноса в растворах М50, М75 и М100 прочность раствора возрастает до 50 %, что позволяет при равной прочности и подвижности растворной смеси получить экономию цемента 30-50 кг/м<sup>3</sup>, при этом зола выполняет роль минерального пластификатора, улучшающего удобоукладываемость растворов и бетонных смесей. Без снижения прочности и расхода цемента золой уноса можно заменить до 50 % песка, при этом можно полностью исключить применение известкового теста. Введение золы гидроудаления в состав строительных растворов также оказывает положительное воздействие, повышая подвижность смесей и, соответственно, прочностные характеристики растворов.

Морозостойкость растворов и бетонов, приготовленных с применением золы, оказалась не ниже морозостойкости контрольных составов. Экспериментальным путём было установлено оптимальное количество золы, не снижающее прочности раствора и бетона при замене ею части песка.

С целью определения возможности использования зол в бетонах в соответствии с ГОСТ 7473-94 и ГОСТ 27006-86 готовились смеси составов бетона классов В10 и В15 с различным содержанием золы-уноса при равных подвижностях. Из бетонных смесей формовались образцы  $10 \times 10 \times 10$  см, твердевшие при термовлажностной обработке и в нормально-влажностных условиях в течение 28 суток. В установленные сроки образцы подвергались испытаниям на прочность при сжатии. Полученные результаты позволили выявить оптимальное содержание золы (около 100-150 кг/м<sup>3</sup> бетона взамен песка), при котором увеличивается прочность бетона за счёт уплотнения его структуры, при этом улучшается технологичность и повышается удобоукладываемость бетонных смесей. Это позволяет снизить расход цемента на 10-20 кг/м<sup>3</sup> и расход песчано-гравийной смеси на 110-150 кг/м<sup>3</sup>. Увеличение количества добавки золы сверх оптимального содержания сопровождается снижением показателей прочности при сжатии по сравнению с контрольным составом. Спад прочности связан с повышенной водопотребностью бетонной смеси. С целью снижения водопотребности были приготовлены составы смесей с пластифицирующей добавкой ЛСТ. Совместное использование золы в оптимальных количествах и добавки ЛСТ в количестве 0,2 % от массы цемента позволит при тепловлажностной обработке по принятым в производственных условиях режимам сэкономить до 30 кг цемента на 1 м<sup>3</sup> тяжелого бетона. При использовании суперпластификаторов предполагается получить более ощутимый эффект.

Помимо вышеизложенного, за последние 3-5 лет были проведены экспериментальные исследования по выявлению возможности использования золы-уноса в составе смесей для получения теплоизоляционного пенозолобетона марок D300-D500, соответствующего требуемым показателям ГОСТ 25485.

За критерий при оценке результатов экспериментов принимались:

- совершенная поровая структура, характеризующаяся однородностью по объему с равномерным распределением пор правильной шаровидной формы размером 1-1,5 мм;
- прочностной показатель в зависимости от требуемой плотности.

Анализ полученных результатов показал, что составы, содержащие золу-унос, как правило, отличаются повышенными показателями прочности по сравнению с составами, содержащими кварцевый песок, при равных содержаниях кремнезёмистого компонента. Так, приведенная прочность образцов пенозолобетона марки D500 на 13-20 % превышает аналогичные показатели образцов, приготовленных на кварцевом песке, и соответствует классу по прочности на сжатие В1, образцы пенозолобетона марки D400 соответствуют

классу В0, 75. При введении в составы сырьевых смесей модифицирующих добавок можно увеличить прочностные показатели в среднем в 2 раза в зависимости от составов смеси, и класс бетона по прочности на сжатие получаемых изделий достигает уровня показателей, характерных для автоклавных материалов.

На основании анализа полученных результатов можно заключить, что зола-уноса Кумертауской ТЭЦ является пригодным сырьевым компонентом при производстве неавтоклавного теплоизоляционного пенозолобетона. Использование золы-уноса в качестве кремнеземистого компонента в составах пенобетонных смесей позволяет частично заменить песок, снизить расход цемента и повысить прочность теплоизоляционных пенозолобетонных.

По результатам выполненных исследований зола-уноса сухого отбора, образующаяся при сгорании бурого угля, была рекомендована к применению в качестве кремнеземистого компонента для замены части песка в составах бетонов и строительных растворов и улучшения их технических и технологических свойств. Кроме того, зола-уноса после помола совместно с песком может применяться в качестве кремнеземистого компонента в составе пено- или газобетона. Золы гидроудаления, находящиеся в отвалах и имеющие более грубодисперсную структуру, рекомендованы для введения в составы растворных и бетонных смесей с целью повышения их пластичности и экономии природных заполнителей. Полученные результаты позволяют перевести отходы от сжигания бурых углей из разряда отходов в разряд вторичного сырья для производства строительных материалов. Кроме того, использование зол Кумертауской ТЭЦ позволит решить проблему дефицита мелких кварцевых песков для производства строительных растворов и бетонов.

На основе результатов экспериментальных исследований был разработан ряд документов, необходимых для практического применения золы в строительстве: Рекомендации по приготовлению низкомарочных бетонов с применением бурогоугольной золы-уноса; Рекомендации по приготовлению строительных растворов с применением бурогоугольной золы-уноса и золы гидрозолоотвала, а также разработаны и утверждены Технические условия ТУ 5718-168-01266753-2008 «Зола-уноса и зола гидрозолоотвала для бетонов и строительных растворов».

### Список литературы

1. Кравцов В.М., Полак А.Ф., Оратовская А.А., Есенков М.Г., Понин В.И. Вяжущее для производства автоклавных бетонов. А.С. № 505184 от 5.11.1975.
2. Меркулов Ю.И., Оратовская А.А., Понин В.И., Смирнова Н.Ф., Бабков В.В., Соколовский В.А., Трутнев Г.А., Шатов А.А., Якимцева Г.В., Бакиров М.Ц. Сырьевая смесь для получения вяжущего А.С. № 1076410. Оpubл. 28.02.1984. Бюл. № 8.
3. Оратовская А.А., Меркулов Ю.И., Хабиров Д.М., Галеева Л.Ш., Шатов А.А., Якимцева Г.В., Дрямина М.А., Бабков В.В. Автоклавный ячеистый бетон в Республике Башкортостан. // Строительные материалы, 2005, № 1. – С. 52-54.
4. Оратовская А.А., Галеева Л.Ш., Равилова Л.Р. Способ получения вяжущего автоклавного твердения. Патент на изобретение № 2396227. Оpubл. 10.08.2010. Бюл. № 22.

**Vagapov R.F.** – candidate of technical sciences, associate professor  
E-mail: niistroy@mail.ru

**Sinitsyn D.A.** – candidate of technical sciences, head of laboratory  
E-mail: d4013438@yandex.ru

**Oratovskaya A.A.** – candidate of technical sciences, leading research scientist

**Tenenbaum Gennady Victorovich** – department head

**Scientific-Research Institute «BashNIStroy»**

The organization address: 450064, Russia, Ufa, Konstituzii str., 3

## Construction materials based on industrial wastes of Bashkortostan republic

### Resume

Production of soda by widely spread at present ammonia way is accompanied by forming of a large amount of wastes in kind of slimes of distillable liquid. Solid phase of distillable liquid (TOS) is 25-60 % humidity slime containing fine particles mainly of calcium carbonate. By TOS burning at  $t = 850 - 9500$  °C, a product is obtained with the properties similar to lime. On its base, with the simultaneous grinding with quartz sand the cementless lime-containing binder (IVC) can be obtained. The laboratory investigations showed the autoclaved cellular concrete, normal-weight concrete of M50-M200 grade, calcium silicate brick of M200 strength to be produced from the above binder with the technical properties similar to products of standard materials. In 1984-1986 at the Production Incorporation «Soda» (Sterlitamak city) there was the test process of production of one-hand expanded concrete blocks of autoclave curing with  $600-700 \text{ kg/m}^3$  density and 2,5...5,0 MPa strength based on cementless binder. The blocks were in complete conformance to requirements of GOST 21520-89.

The raw material for the experimental investigations and test production was infiltrated slime extracted from slime reservoir. The slime was of high humidity and significant nonhomogeneity by its composition that complicated the technology of production and decreased the quality of the end product. So, the most optimum is the use of slime directly from the production which is of homogeneous chemical composition after its dewatering at the special unit. This provides the maximum homogeneous end product (binder).

The other large-capacity waste of industrial enterprises of Bashkortostan Republic is the ash of brown coal burning at Kumertau thermal power station. The experiments showed that when replacement of sand part (about 25 %) by fly ash in mortars M50-M100 and concretes to M200, the strength was increased by 20-50 %, in this case the ash served as the mineral plasticizer that amended the workability of mortar and concrete. Without strength and cement quantity decrease, to 50 % of sand can be replaced by fly ash, the use of slaked slime can be completely excluded. Experimentally, the optimum quantity of ash was stated not decreasing the mortar and concrete strength when replacement of sand part by the above ash. The increase of ash quantity addition beyond the optimum content is accompanied with compression strength decrease compared to the control composition due to increased water requirement of ash.

Besides above stated, the possibility of fly ash of Kumertau thermal power station use in mixtures to obtain heat insulating foamed breeze concrete D300-D500 meeting the requirements of GOST 25485 was proved. Use of fly ash as siliceous component in foamed concrete mixtures allows partial replacement of sand, cement quantity decrease and strength of heat insulating foamed breeze concrete increase.

**Keywords:** cellular concrete, wastes of soda production, cementless lime-containing binder, fly ash.

### References

1. Kravtsov V.M., Polak A.F., Oratovsraya A.A., Esenkov M.G., Ponin V.I. Binding agent for production of autoclave concretes. A.C. № 505184 on 5.11.1975.
2. Merkulov Yu.I., Oratovsraya A.A., Ponin V.I., Smirnova N.F., Babkov V.V., Sokolovsky V.A., Trutnev G.A., Shatov A.A., Yakimtseva G.V., Bakirov M.Ts. Raw mixture to obtain binding agent. A.C. № 1076410. Published on 28.02.1984. Bulletin № 8.
3. Oratovsraya A.A., Merkulov Yu.I., Khabirov D.M., Galeeva L.Sh., Shatov A.A., Yakimtseva G.V., Dryamina M.A., Babkov V.V. Autoclave cellular concrete in Republic of Bashkortostan. // Construction materials, 2005, № 1. – P. 52-54.
4. Oratovsraya A.A., Galeeva L.Sh., Ravilova L.R. The way of binding agent of autoclave curing obtaining. Patent for invention № 2396227. Published on 10.08.2010. Bulletin № 22.