УДК 691.32:504.062 DOI: 10.18324/2077-5415-2018-2-159-163

# Комплексное использование сырья техногенного происхождения в производстве бетона

В.Н. Макарова

Владивостокский государственный университет экономики и сервиса, ул. Гоголя 41, Владивосток, Россия
boyikova@mail.ru
https://orsid.org/0000-0002-0575-2901
Статья поступила 13.04.2018, принята 10.05.2018

*Значительная часть исследований физико-механических характеристик материалов проводится непосредственно на образцах бетона. Одной из приоритетных характеристик бетона является прочность на сжатие, но при этом отсутствует взаимосвязь между показателями прочности на сжатие и на изгиб. В статье предлагается комплексное использование отходов металлургической отрасли и стеклобоя в производстве бетона. Анализ данных, полученных в результате лабораторного эксперимента, позволяет сделать вывод о прочностных характеристиках модифицированного комплексом отходов вяжущего. Оптимальные показатели физико-механических характеристик модифицированного вяжущего получены при замене 10 % цемента отходами ферросплавного производства (шлак SiMn). При этом замена аналогичной части цемента отходами ферросплавного производства и стеклобоя (50/50) показывает результаты, не уступающие контрольному образцу. Обобщающая характеристика цемента, которая бы непосредственно учитывала не только его прочность на сжатие, но и растяжение при изгибе, так называемая приведенная активность цемента, которая является представительной характеристикой вяжущего, а в нашем случае вяжущего, модифицированного комплексом отходов, обеспечит более четкую связь с прочностью бетона. На основании большего количества показателей данные будут более объективными и надежными.*

**Ключевые слова:** техногенное сырье; вяжущее; прочность; бетон; окружающая среда.

# Complex use of technogenic by-products in concrete production

V.N. Makarova

Vladivostok State University of Economics and Service; 41, Gogol St., Vladivostok, Russia
boyikova@mail.ru
https://orsid.org/0000-0002-0575-2901
Received 13.04.2018, accepted 10.05.2018

*A significant part of the research of the physical and mechanical characteristics of materials is carried out directly on concrete samples. One of the priority characteristics of concrete is the compressive strength, but there is no correlation between the compressive strength and flexural strength. The article offers a comprehensive use of waste from the metallurgical industry and cullet in the production of concrete. The analysis of the data obtained as a result of the laboratory experiment allows us to conclude that the strength characteristics of the binder scrap modified by the complex are inferred. Optimal parameters of the physical and mechanical characteristics of the modified binder were obtained by replacing 10% of cement with waste products of ferroalloy production (SiMn slag). At the same time, replacing a similar part of cement with ferroalloy production waste and cullet (50/50) shows results that are not inferior to the control sample. The generalizing characteristic of cement, which would directly take into account not only its compressive strength but also bending strain, the so-called reduced cement activity, which is a representative characteristic of a binder, and, in our case, a binder modified with a waste complex will provide a clearer connection with the strength of concrete. Based on more indicators, the data will be more objective and reliable.*

**Keywords**: by-products; binding; strength; concrete; environment.

**Постановка и решение задачи.** С каждым годом увеличивается количество отходов промышленного производства, которые являются источниками загрязнения окружающей среды. В условиях значительного роста стоимости энергетических ресурсов колоссальное значение приобретает производство строительных материалов, технология изготовления которых отличается пониженной энергоемкостью, а также применение высокоэффективных конструктивно-теплоизоляционных материалов в ограждающих конструкциях.

Главная причина сложившейся ситуации — возникшая необходимость экономии энергии при производстве строительных материалов [1, 2], что решается за счет использования вторичных минеральных ресурсов или же так называемого сырья техногенного происхождения.

*Целью работы* является разработка модифицированного вяжущего за счет комплексного использования сырья техногенного происхождения при производстве бетона.

Для достижения поставленной цели необходимо было выполнить следующие задачи:

– определить химический состав, физико-химические свойства ферросплавных металлургических шлаков, установить их пригодность в качестве сырьевого компонента бетона;

– исследовать физико-механические свойства образцов вяжущего с применением комплекса отходов — шлаков производства ферросплавов и стеклобоя.

**Анализ достижений и публикаций.** Отвалы металлургического производства в литературе [3] рассматриваются как техногенно-минеральные месторождения (ТММ). Они оказывают воздействие на все компоненты окружающей среды. Так, в частности, воздействие ТММ на земельные ресурсы можно рассматривать в двух аспектах. Первый составляет нарушение поверхности земли за счет образования техногенных рельефов, изъятие из хозяйственного оборота (отчуждение) ненарушенных территорий. Второй обусловлен механическим и химическим загрязнением земли, прилегающей к техногенно измененным территориям — нарушение физико-механического состава и свойств почвенного покрова. Тяжелые металлы попадают из воздуха в почву в виде жидких или твердых составляющих осадков. Это особенно опасно для территорий, где в непосредственной близости к разнообразным антропогенным источникам загрязнения расположены сельскохозяйственные земли [3]. С увеличением количества предприятий и их мощности растет количество техногенно трансформированных форм тяжелых металлов в почве в общем, а также происходят неблагоприятные изменения почвы в зоне корня, что отрицательно сказывается на продуктивности и качестве сельскохозяйственной продукции [4]. Уменьшение данного воздействия возможно за счет разработки мероприятий по уменьшению количества данного вида отходов.

Проблема по переработке вторичных отходов производства, к которым и относятся металлургические шлаки и стеклобой, остро стоит на повестке дня в мировом сообществе. Применение стеклобоя в производстве строительных материалов, а именно при изготовлении различных видов бетона рассматривается российским ученым С.И. Пузановым (2007) [5], а также в совместных работах российских и украинских ученых А.М. Югова и Т.А. Мусорина (2015) [6]. Иностранные ученые A. Peyvandi (2013) [7], J. Ingham, N. Almesfer (2014) [8] отмечают, что добавка стеклобоя в бетон положительно влияет на физико-механические характеристики материала.

Шлаки черной и цветной металлургии используются в качестве компонентов вяжущего с добавкой извести и кварцевого песка, или без него, для производства силикатного, тяжелого и легкого жаростойких бетонов [5, 9]. Активно ведутся исследования как отечественных, так и иностранных авторов по использованию различных видов металлургических отходов при производстве бетона [10–15]. Авторами [16] изучены свойства шлака SiMn как пуццолановой добавки при производстве портландцемента. Представленные результаты показывают, что данный шлак, исходя из характеристик состава, занимает промежуточную позицию между кремнеземом и золой. В работе [17] получены данные об использовании шлака SiMn в виде мелкого заполнителя и его влиянии на увеличение прочностных характеристик бетона.

**Методика.** Несмотря на высокую технико-экономическую эффективность, объем отходов, применяемых при изготовлении бетонов, в настоящее время значительно ниже возможного. Это связано с целым рядом организационных и технологических трудностей.

На территории СНГ работает почти 20 металлургических предприятий по производству ферросплавов. Крупнейшее предприятие по переработке марганцевого концентрата и производству, ПАО «Никопольский завод ферросплавов» (ПАО «НЗФ»), расположено в Никополе Днепропетровской области (Украина). Предприятие введено в эксплуатацию в 1966 г. Основной продукцией завода является ферросиликомарганец (SiMn). Силикомарганец, а по терминологии в соответствии с ДСТУ-35-48-97 ферросиликомарганец, используется для раскисления и легирования стали, сплавов, чугуна, производства рафинированных марганцевых сплавов в металлургической и других отраслях промышленности. Основой SiMn являются марганец с массовой долей не менее 60 %, кремний с массовой долей от 10 до 35 %, фосфор, сера и углерод [18].

Отвальный шлак производства ферросиликомарганца ПАО «НЗФ» характеризуется следующим химическим составом (табл. 1) [19].

*Таблица 1*

*Химический состав отвальных шлаков*

| Массовая часть компонентов,% | CaO | MgO | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ |
|---|---|---|---|---|
| Средняя проба | 23 | 16 | 47,8 | – |

Модуль основности отвального шлака ферросиликомарганца: $M_0 = 0,82$.

Гранулометрический состав шлаков SiMn представлен в табл. 2.

*Таблица 2*

*Гранулометрический состав марганецсодержащих шлаков*

| Размер частиц, *мм* | < 0,63 | 0,63–1,25 | 1,25–2,5 | 2,5–5 | 5–10 | 10–20 | > 20 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Массовая доля, % | 21,9 | 18 | 18,8 | 36,3 | 2,84 | 1,2 | 0,96 |

Исследования были проведены на Украине. Результаты гамма-спектрометрического анализа марганецсодержащего шлака, выполненные в лаборатории № UA 6.001.H421 с помощью гамма-спектрометра «Гамма-01С», приведены в табл. 3.

*Таблица 3*

*Результаты гамма-спектрометрического анализа марганецсодержащего шлака (по данным заводской лаборатории)*

| Удельная активность радионуклидов, *Бк/кг* | |
|---|---|
| Калий-40 | Калий-40 |
| Радий-226 | Радий-226 |
| Торий-232 | Торий-232 |
| $A_{сум}$ | $A_{сум}$ |

Таким образом, марганецсодержащие шлаки в соответствии с ГОСТ 30108-94 «Материалы и изделия строительные. Определение удельной эффективной активности естественных радионуклидов» (с Изменениями № 1, 2) и ГСН В.1.4.-2.01-97 «Радиационный контроль строительных материалов и объектов строительства. Система норм и правил снижения уровня ионизирующих излучений естественных радионуклидов в строительстве», который был введен на территории Украины с 01.01.1998 г., относятся к материалам, у которых суммарная удельная активность естественных радионуклидов не превышает 370 Бк/кг. Они относятся к I классу и могут использоваться для всех видов строительства без ограничений. В качестве еще одной составляющей техногенного сырья использовался стеклобой тарного стекла.

Нами предлагается комплексное вяжущее с вовлечением отходов металлургического производства и стеклобоя. Шлак ферросплавного производства и стеклобой подвергались помолу в шаровой мельнице сухого помола до удельной поверхности 2 300 – 2 700 см$^2$/г. За счет применения комплекса отходов в дальнейшем предполагается получить конструктивно-теплоизоляционный материал, обладающий улучшенными свойствами.

Активность вяжущего (R) является важнейшей характеристикой, определяющей прочность бетонов ($R_б$). В течение длительного времени исходили из казавшейся самоочевидной предпосылки о том, что ($R_б$) изменяется прямо пропорционально (R). Эта предполагаемая закономерность находила свое отражение во многих зависимостях для расчета прочности бетона, в частности, в известных формулах Абрамса, Беляева, Скрамтаева, Баженова [2, 20, 21].

Широкие исследования, выполненные авторами [2, 22] показали, что прочность бетона изменяется не прямо пропорционально активности цемента, а лишь пропорционально этой величине, что выразилось формулой:

$$R_б = 10 \cdot \left(\alpha \cdot \sqrt{R} \cdot \frac{Ц}{В} - 10 \cdot \beta\right), \qquad (1)$$

где α и β — опытные коэффициенты, характеризующие влияние качества используемых материалов.

В дальнейшем эта зависимость несколько трансформировалась, но сущность ее не менялась, а точность повышалась незначительно. В связи с этим возникло предположение, что физический смысл понятия «активность цемента» современными методами раскрывается и определяется не полностью, так как практически не учитывается прочность на растяжение при изгибе (*r*), которая в настоящее время является чисто факультативной. В современных стандартах нормируется лишь ее минимально допустимая величина. Однако с этим трудно согласиться, так как испытания образцов-балочек на изгиб более близки к реальному напряженному состоянию бетона в конструкциях. Существует взаимосвязь прочности цементов при изгибе и сжатии, характеризующая дефектность структуры, что может количественно влиять на свойства бетона.

Поскольку данный подход предполагал лишь исследования активности цемента, нами была изучена активность вяжущего при замене части цемента побочными продуктами производства.

В соответствии с представлениями, развиваемыми в работе [2], разрушение бетона происходит в результате сдвига по плоскостям скольжения в направлении действия наибольших касательных напряжений под углом $45° - \frac{\varphi}{2}$, где $\varphi = f(R, r)$ Отсюда видно, что на прочность бетона при сжатии существенное влияние должна оказывать его прочность на срез.

Модель Прандля – Кулона устанавливает зависимость между касательным напряжением (т. е. прочностью на срез) и прочностью материала на сжатие (*R*) и растяжение (*r*) с помощью известной формулы Кепке и Мерша $0{,}5\sqrt{R \cdot r}$, где $\sqrt{R \cdot r}$ — среднегеометрическая величина этих значений. Все это дает основания искать более обобщающую характеристику цемента, которая бы непосредственно учитывала не только его прочность на сжатие, но и растяжение при изгибе. Ее целесообразно назвать приведенной активностью цемента ($R_{пр}$). Для проверки изложенной гипотезы и обоснования подсчета $R_{пр}$ были вычислены значения $R \cdot r$, а также различных сочетаний *r* и *R* в соответствии с их полученными значениями для стандартной марки цемента [2, 22] и цемента с добавками следующего состава: цемент М — 400–500 г, песок Малышевский — 1 500 г, В/Ц = 0,44. В процессе лабораторных экспериментов были исследованы свойства материала при замене от 10 до 40 % цемента М400 комплексом отходов, состоящим из марганецсодержащего шлака ферросплавного производства и стеклобоя. Оптимальные значения получены при замене 10 % цемента, их графическая интерпретация зависимостей $R_{пр}$: $Y = f(R, r)$представлена на рис. 1 и 2.

Анализ этих данных показал, что, пользуясь любым из графиков, можно находить $R_{пр}$ по результатам испытаний стандартных балочек на изгиб и сжатие, подсчитывая те или иные сочетания *r* и *R*.

Как показывают результаты, представленные на рис. 1 и 2, оптимальные значения $R_{пр}$ получены при замене части цемента шлаком SiMn. Однако остальные величины не уступают контрольному образцу.

Надо заметить, что, помимо учета специфического влияния прочности раствора на растяжение при изгибе на прочность бетона при сжатии, введение ее в расчет увеличивает объем используемой информации, так как дополнительно к шести показателям на сжатие вводятся в расчет три результата прочности растяжения при изгибе, получаемые в результате стандартного определения активности цемента. Переход от шести измерений к девяти при том же коэффициенте вариации уменьшает, согласно распределению Стьюдента, допуск определяемой величины с надежностью 0,9 в 1,3 раза [2].

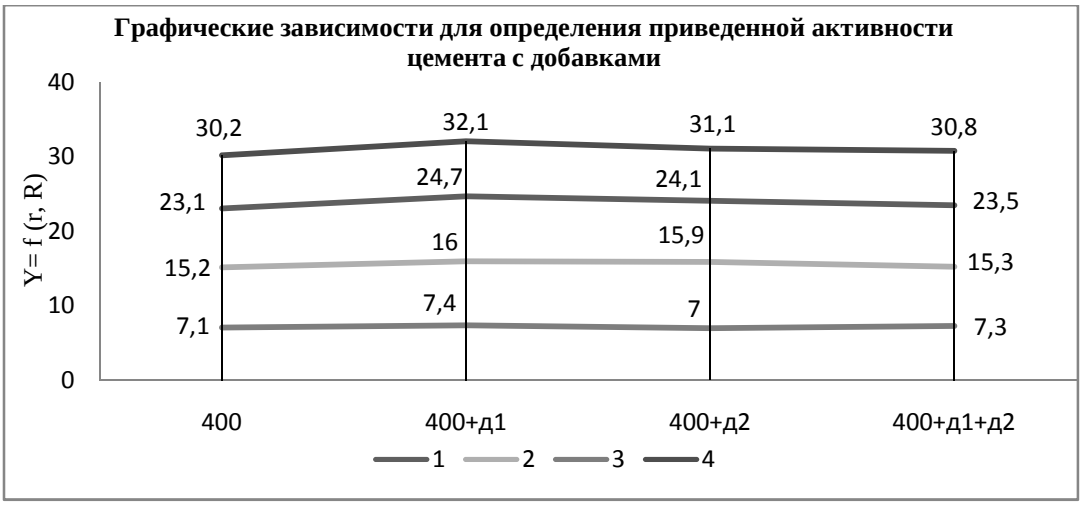


**Рис. 1.** Графические зависимости для определения приведенной активности цементов с добавками по результатам испытаний стандартных балочек на изгиб (r) и сжатие (R), где 400 — цемент без добавок (контрольный образец); 400+д1 — цемент с добавкой шлака; 400+д2 — цемент с добавкой стеклобоя; 400+д1+д2 — цемент с добавкой шлака и стеклобоя; **1** - $\frac{R+r}{2}$; **2** – $\sqrt{R \cdot r}$; **3** - $\frac{R}{r}$; **4** - $\sqrt{R \cdot r} + \frac{R}{r}$

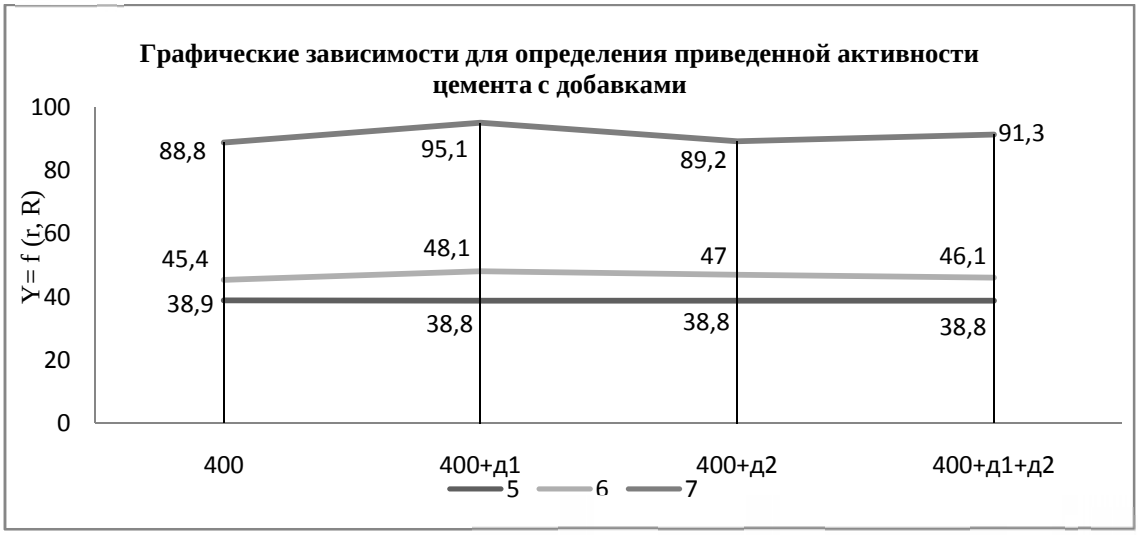


**Рис. 2.** Графические зависимости для определения приведенной активности цементов с добавками по результатам испытаний стандартных балочек на изгиб (r) и сжатие (R), где **5** - $\frac{R+r}{2} + \sqrt{R \cdot r}$; **6** – $\frac{R+r}{2} + \sqrt{R \cdot r} + \frac{R}{r}$; **7** - $\frac{R+r}{2} + \sqrt{R \cdot r} + \left(\frac{R}{r}\right)^2$

**Выводы и перспективы дальнейшего исследования.** Оптимальные показатели физико-механических характеристик модифицированного вяжущего получены при замене 10 % цемента отходами ферросплавного производства (шлак SiMn). При этом замена аналогичной части цемента отходами ферросплавного производства и стеклобоя (50/50) показывает результаты, не уступающие контрольному образцу. Следовательно, используя промышленные отходы, мы можем повысить характеристики вяжущего, а, следовательно, и бетона, при этом уменьшив воздействие на окружающую природную среду. Обобщающая характеристика цемента, которая бы непосредственно учитывала не только его прочность на сжатие, но и растяжение при изгибе, так называемая приведенная активность цемента, которая является представительной характеристикой вяжущего ($R_{пр}$), а в нашем случае вяжущего, модифицированного комплексом отходов, обеспечит более четкую связь с прочностью бетона. На основании большего количества показателей данные будут более объективными и надежными. В дальнейшем на основании полученных данных планируется разрабатывать состав бетона с применением комплекса отходов техногенного происхождения.

*Литература*

1.Баталин Б.С. Вред и польза шлаковых отвалов // Природа. 2003. № 10 (1058). С. 27–32.

2. Дворкин О.Л., Дворкин Л.И., Горячих М.В., Шмигальский В.Н Проектирование и анализ эффективности составов бетона. Ровно, 2008. 178 с.

3. Макаров А.Б., Талалай А.Г. Техногенно-минераль-ные месторождения и их экологическая роль // Литосфера. 2012. № 1. С. 172–176.

4. Seshadri B., Bolan N.S., Naidu R.Rhizosphere-induced heavy metal (loid) transformation inrelation to bioavailability and remediation //Journal of Soil Science and Plant Nutritionю. 2015. Vol. 15 (2). P. 524-548.

5. Пузанов С.И. Особенности использования материалов на основе стеклобоя как заполнителей портландцементного бетона // Строительные материалы. 2007. № 7. С. 2-5.

6. Югов А.М., Мусорина Т.А., Соколов Б.В., Агишев К.Н. Прозрачный бетон в строительстве зданий и сооружений // Строительство уникальных зданий и сооружений. 2015. № 11 (38). С. 1-14.

7. Peyvandi A., Soroushian P., Nassar R. Recycled Glass Concrete // Concrete International. 2013. Vol. 1 (35). P. 29-33.

8. Almesfera N., Inghamb J. Effect of waste glass on the properties of concrete // Journal of Materials in Civil Engineering. 2014. Vol. 26, Is. 11. P. 1-28.

9. Frias M., Sanchez de Rojas M.J., Santamarı J., Rodrıguez C. Recycling of silicomanganese slag as pozzolanic material in Portland cements: Basic and engineering properties // Cement and Concrete Research. 2006. Vol. 36. P. 487-491.

10. Леонтьев Е.Н. Решить проблему производства прогрессивных бесцементных строительных материалов можно // Строительные материалы. 2008. № 11. С. 90–93.

11. Сиротюк В.В., Лунёв А.А. Прочностные и деформационные характеристики золошлаковой смеси // Инж.-строитоительный журн. 2017. № 6 (74). С. 3–16.

12. Ватин Н.И., Петросов Д.В., Калачев А.И., Лахтинен П.М. Применение зол и золошлаковых отходов в строительстве // Инж.—строительный журн. 2011. № 4 (22). С. 16-21.

13. Wang Q, Wang D.Q., Chen H.H. The role of fly ash microsphere in the microstructure and macroscopic properties of high-strength concrete// Cement & concrete composites. 2017. № 83. P. 125–137.

14.Navarro R.,Zornoza E.,Garces P., Sanchez I., Alcocel E.G.Optimization of the alkali activation conditions of ground granulated SiMn slag // Construction and building materials. 2017, № 150. P. 781-791.

15. Ulubeyli G.C., Artir R. Sustainability for Blast Furnace Slag: Use of Some Construction Wastes // Procedia - Social and Behavioral Sciences. 2015. Vol. 195. P. 2191-2198.

16. Frias M., Sanchez de Rojas M.I., Menendez I., Garcia de Lomas M., Rodriguez C. Properties of SiMn slag as appozzolanic material in Portland cement manufacture properties // Materiales de Construccion. 2005. Vol. 55, № 280. P. 53–62.

17. Anudeep R., Ramesh K.V., Vani V.S. Study on mechanical properties of concrete with various slags as replacement to fine aggregate // Masterbuilder. 2015. Vol. 7. P. 86-90.

18. Гасик М.И., Лякишев Н.П. Физикохимия и технология электроферросплавов. Днепропетровск: Системные технологии, 2008. 448 с.

19. Хоботова Э.Б., Уханёва М.И., Грайворонская И.В. Радиационно-химическая оценка металлургических шлаков как сырья для строительной индустрии // Вісн. Одеської державної акад. будівництва та архітектури. 2009. Вып. 35. С. 365–372.

20. Баженов Ю.М. Способы определения состава бетона различных видов. М.: Стройиздат, 1975. 272 с.

21. Скрамтаев Б.Г., Скрамтаев Б.Г., Шубенкин П.Ф., Баженов Ю.М. Способы определения состава бетона различных видов. М.: Стройиздат, 1966. 160 с.

22. Сулковский И.А. Подбор состава бетона и управление его производством. Ташкент: ФАН, 1980. 135с.

*References*

1. Batalin B.S. Harm and benefit of slag heaps //Priroda (Nature). 2003. № 10 (1058). P. 27-32.

2. Dvorkin O.L., Dvorkin L.I., Goryachih M.V., Shmigal'skij V.N. Design and analysis of the effectiveness of concrete formulations. Rovno, 2008. 178p.

3. Makarov A.B., Talalaj A.G. Technogenically mineral deposits and their ecological role // Litosfera. 2012. № 1. P. 172-176.

4. Seshadri B., Bolan N.S., Naidu R. Rhizosphere-induced heavy metal (loid) transformation inrelation to bioavailability and remediation //Journal of Soil Science and Plant Nutritionyu. 2015. Vol. 15 (2). P. 524-548.

5. Puzanov S.I.Features of the use of materials based on waste glass as aggregates of portland cement concrete //Stroitel'nye Materialy. 2007. № 7. P. 2-5.

6. Yugov A.M., Musorina T.A., Sokolov B.V., Agishev K.N.Transparent concrete in the construction of buildings and structures //Construction of Unique Building sand Structures. 2015. №11 (38). P. 1-14.

7. Peyvandi A., Soroushian P., Nassar R. Recycled Glass Concrete // Concrete International. 2013. Vol. 1 (35). P. 29-33.

8. Almesfera N., Inghamb J. Effect of waste glass on the properties of concrete // Journal of Materials in Civil Engineering. 2014. Vol. 26, Is. 11. P. 1-28.

9. Frias M., Sanchez de Rojas M.J., Santamarı J., Rodrıguez C. Recycling of silicomanganese slag as pozzolanic material in Portland cements: Basic and engineering properties // Cement and Concrete Research. 2006. Vol. 36. P. 487-491.

10. Leont'ev E.N.To solve a problem of manufacture of progressive cementless building materials it is possible // Stroitel'nye materialy. 2008. № 11. P. 90-93.

11. Sirotyuk V.V., Lunyov A.A. Strength and deformation characteristics of ash and slag mixture // Inzh.-stroitoitel'nyj zhurn. 2017. № 6 (74). P. 3-16.

12. Vatin N.I., Petrosov D.V., Kalachev A.I., Lahtinen P.M.Application of ash and ash and slag wastes in construction //MagazineofCivilEngineering. 2011. № 4 (22). P. 16-21.

13. Wang Q, Wang D.Q., Chen H.H. The role of fly ash microsphere in the microstructure and macroscopic properties of high-strength concrete// Cement & concrete composites. 2017. № 83. P. 125-137.

14. Navarro R., Zornoza E., Garces P., Sanchez I., Alcocel E.G. Optimization of the alkali activation conditions of ground granulated SiMn slag // Construction and building materials. 2017, № 150. P. 781-791.

15. Ulubeyli G.C., Artir R. Sustainability for Blast Furnace Slag: Use of Some Construction Wastes // Procedia - Social and Behavioral Sciences. 2015. Vol. 195. P. 2191-2198.

16. Frias M., Sanchez de Rojas M.I., Menendez I., Garcia de Lomas M., Rodriguez C. Properties of SiMn slag as appozzolanic material in Portland cement manufacture properties // Materiales de Construccion. 2005. Vol. 55, № 280. P. 53-62.

17. Anudeep R., Ramesh K.V., Vani V.S. Study on mechanical properties of concrete with various slags as replacement to fine aggregate // Masterbuilder. 2015. Vol.7. P. 86-90.

18. Gasik M.I., Lyakishev N.P.Physicochemistry and technology of electroferroalloys. Dnepropetrovsk: Sistemnye tekhnologii, 2008. 448p.

19. Hobotova Eh.B., Uhanyova M.I., Grajvoronskaya I.V.Radiation-chemical assessment of metallurgical slags as raw materials for the construction industry // Visn. Odes'koï derzhavnoï akad. budivnictva ta arhitekturi. 2009. Vyp. 35. P. 365-372.

20. Bazhenov Yu.M. Methods for determining the composition of concrete of various types. M.: Strojizdat, 1975. 272p.

21. Skramtaev B.G., Skramtaev B.G., Shubenkin P.F., Bazhenov Yu.M. Methods for determining the composition of concrete of various types. M.: Strojizdat, 1966. 160p.

22. Sulkovskij I.A.Selection of the composition of concrete and management of its production. Tashkent: FAN, 1980. 135p.