

УДК 691.32:666.952.2
ББК 38.33
О-35

Овчинников Роман Валерьевич, преподаватель кафедры естественных и естественно научных дисциплин Адыгейского филиала Южно-Российского государственного политехнического университета (Новочеркасского политехнического института), e-mail: rv.ovchinnikov@yandex.ru; тел.: 8(909)4652232;

Авакян Арсен Гайкович, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии строительного производства и строительных материалов Южно-Российского государственного политехнического университета (Новочеркасского политехнического института), e-mail: Avakjan_arsen@mail.ru; тел.: 8(988)9944087.

ОЦЕНКА ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ КАК ДОБАВКИ В БЕТОН (рецензирована)

Проведено экспериментальное исследование пуццолановых свойств кислых зол в цементных системах, изучена гидравлическая активность и кинетика набора прочности наполненных бетонов. Определено оптимальное содержание минеральной добавки и её влияние на свойства бетона. Изучена структура и минеральные фазы наполненных бетонов.

Ключевые слова: золошлак, минеральные добавки, наполненные бетоны, композиционное вяжущее, коэффициент цементирующей эффективности.

Ovchinnikov Roman Valerievich, lecturer of the Department of Natural and Natural Science Disciplines of the Adygh Branch of South-Russian State Technical University (Novochoerkassk Polytechnic Institute), e-mail: rv.ovchinnikov@yandex.ru; tel : 8(909)4652232;

Avakian Arsen Gaykovich, Candidate of Technical Sciences, assistant professor of the Department of Construction and Building Materials of South Russian State Technical University (Novochoerkassk Polytechnic Institute), e-mail: Avakjan_arsen@mail.ru ; tel : 8 (988) 9944087.

EVALUATION OF ASH WASTE AS AN ADDITIVE TO CONCRETE (reviewed)

An experimental study of pozzolanic properties of acid sols in cement systems has been conducted; the hydraulic activity and the kinetics of curing of filled concretes have been studied. The optimal content of mineral supplement and its effect on the properties of concrete have been determined. The structure and mineral phases of filled concretes have been studied.

Keywords: ash waste, mineral supplement, filled concrete, composite binders, cementing efficiency factor.

Использование мелкодисперсных золошлаковых отходов в качестве активных минеральных добавок для бетонов является одним из наиболее эффективных путей решения важных технико-экономических задач производства и охраны окружающей среды, таких, как экономия клинкерного фонда, получение прочных и долговечных железобетонных конструкций, утилизация многотоннажных отходов, в частности золы-уноса и золошлака.

Золы ТЭС, сжигающих малореакционные угли, являются сложной полиминеральной и полидисперсной системой. Основные фазовые составляющие золы представлены алюмосиликатами, угольной фракцией, магнетитом, микросферой и др. В результате термической обработки (1600-1800°С) в топках котлов частицы глины превращаются в стекловидные алюмосиликаты и приобретают сферическую форму, а угольные, теряя летучие вещества, становятся коксоподобными [1].

Ежегодные выбросы и накопленные золошлаковые отходы (ЗШО) представляют практически неисчерпаемый источник вторичных минеральных ресурсов (ВМР) в технологии бетонов. Но нестабильность свойств и качеств ЗШО являются значительной преградой при их использовании. С целью стабилизации свойств и раскрытия пуццолановой активности ЗШО предлагаются различные методы обогащения и активации.

В ЮРГПУ (НПИ) им. М.И. Платова проведены исследования эффективности кислых ЗШО на примере золошлаков Новочеркасской ГРЭС с целью определения объективной оценки их влияния на технико-экономические свойства бетона. В процессе исследования было

изготовлено шесть серий образцов: контрольный; с добавкой золы-унос в замен 10-70% (с шагом 10%), массы цемента; с добавкой золы гидроудаления в замен 10-70% массы цемента; с молотыми до $S_{уд} = 450-500 \text{ м}^2/\text{кг}$ золой-унос и золой гидроудаления с аналогичными концентрациями; с золой гидроудаления обработанной по технологии фирмы RockTron® представляющей глубокую переработку ЗШО и выпускается под маркой Alpha® (обогащенный золошлак), конечным продуктом является высококондиционный материал со стабильным химическим и гранулометрическим составом и, что немаловажно, постоянной влажностью. Влияние минеральных добавок (МД) на свойства бетонов изучали на образцах, приготовленных из смесей, которые отличались расходом цемента и МД, но при этом имели одинаковую подвижность.

Исследования проходили в два этапа на первом этапе изучались используемые золы, на втором бетоны с добавками золы.

Гранулометрический, химический и фазовый составы определялись методами: рентгенофазового анализа (РФА), дифференциально-термического анализа (ДТА), рентгенофлуоресцентной спектрометрии (РФС), растровой электронной микроскопии (РЭМ), удельная поверхность определялась методом БЭТ.

В результате проведенных физико-химических исследований используемую золу в соответствии с ГОСТ 25818 можно классифицировать как кислую (таблица 1). Эта классификация также подтверждается рядом зарубежных стандартов.

Таблица 1 - Характеристика золы

Показатель	Норм. показатель	Вид золы		
		Зола гидроуд.	Зола-унос	МФ
Удельная поверхность $\text{см}^2/\text{г}$ (в числителе не молотая зола, в знаменателе молотая зола)		$\frac{1700}{4700}$	$\frac{2100}{4800}$	5000
Содержание $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, по массе	$\leq 70\%$ кислая	81,7	79,2	79,91
Содержание сернистых и сернокислых соединений в пересчете на SO_2 , % по массе	менее 3%	0,63	0,66	0,63
Содержание свободного CaO , по массе	менее 2%	0,44	0,35	0,23
Содержание MgO , % по массе	менее 5%	2,23	2,27	1,94
Потери при прокаливании, % по массе	менее 25%	5	3,8	1,2
Влажность, % по массе	менее 3%	10	2	1

На втором этапе, для объективного отражения степени эффективности минеральных добавок исследовались такие характеристики материалов как: гранулометрический состав, гидравлическая активность, удельная поверхность. Они, влияя на водопотребность, подвижность и водоредуцирующую способность, в конечном счете, определяют основные свойства бетонных смесей и бетонов.

Для определения гидравлической активности зол применялась методика ГОСТ 310.4, зола вводилась взамен части цемента. Активность оценивалась по показателям прочности на осевое сжатие и растяжение при изгибе образцов балочек $40 \times 40 \times 160 \text{ мм}$ в возрасте 28 суток (рис. 1), так же оценивалась водопотребность растворов с добавкой зол и кинетика набора прочности. Для оценки кондиционных показателей в соответствии с ГОСТ 25818 определялось содержание: $\text{CaO}_{\text{св}}$, несгоревших угольных частиц и испытание на равномерность изменения объема по методике НИИЖБ [3].

Кинетика набора прочности образцов с заменой 10-40% цемента золой

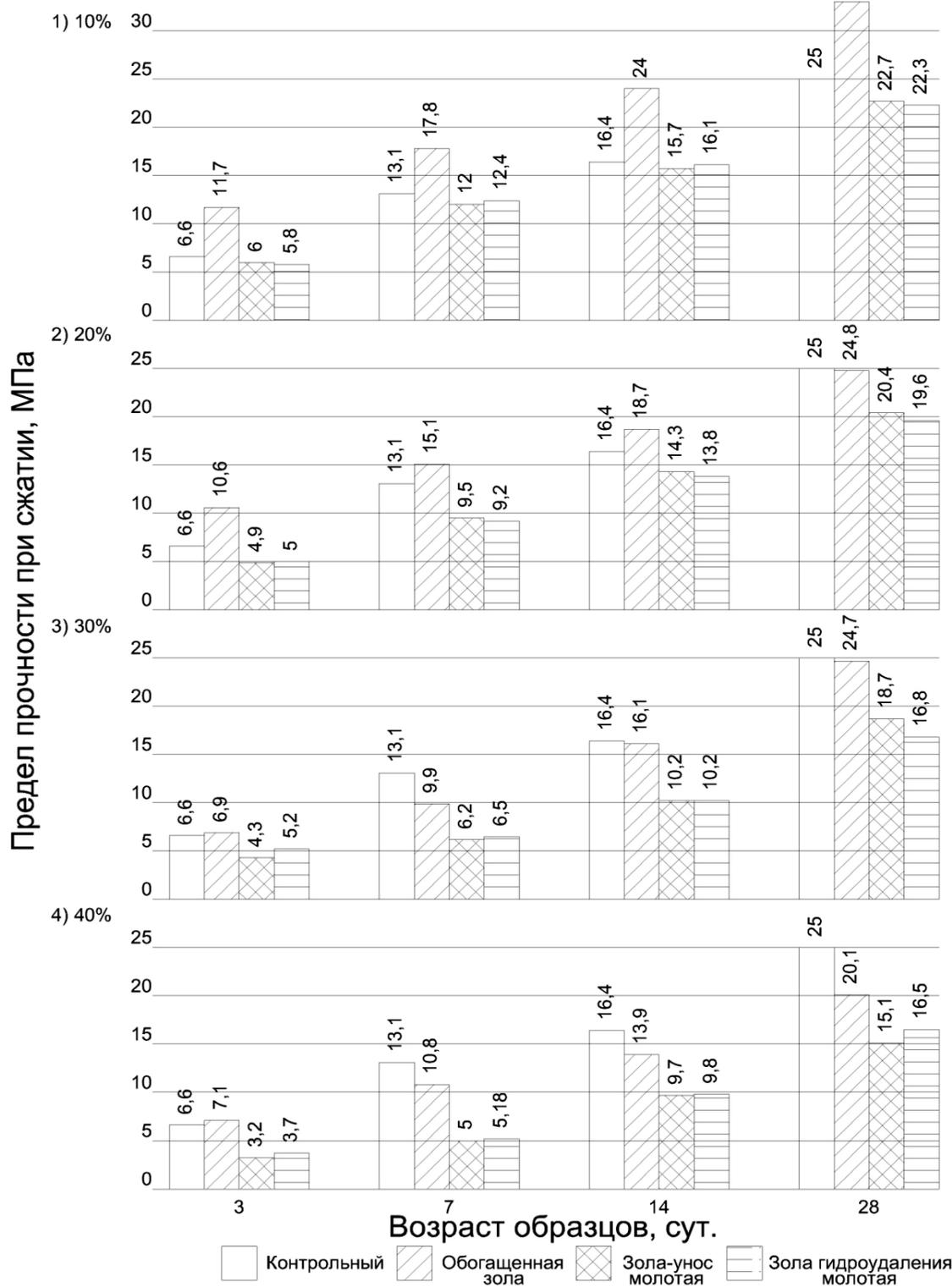


Рис. 1

Для обобщения результатов и, выявления закономерностей эффективности исследуемых материалов, представленных на рис. 1 и использования их при проектировании бетонов с МД, введен коэффициент цементирующей эффективности.

$$K_3 = \frac{R_i}{\sqrt{C_i \cdot 100}}$$

где R_i – прочность бетона в образцах с МД относительно прочности контрольного образца без МД; C_i – расход цемента в образцах с МД относительно расхода цемента в контрольных образцах без МД.

Графическая интерпретация K_3 для образцов хранящихся в нормальных условиях и подвергнутых испытанию на сжатие представлена на рис. 2. Как видно из рис. 2 наиболее эффективна добавка обогащенной золы в пределах до 30% от массы цемента, коэффициент эффективности для нее $K_3 \approx 1,2$ по классификации НИИЖБ [4] относится к высоко эффективным, K_3 для других зол не превышает 1, т.е. относится к малоэффективным.

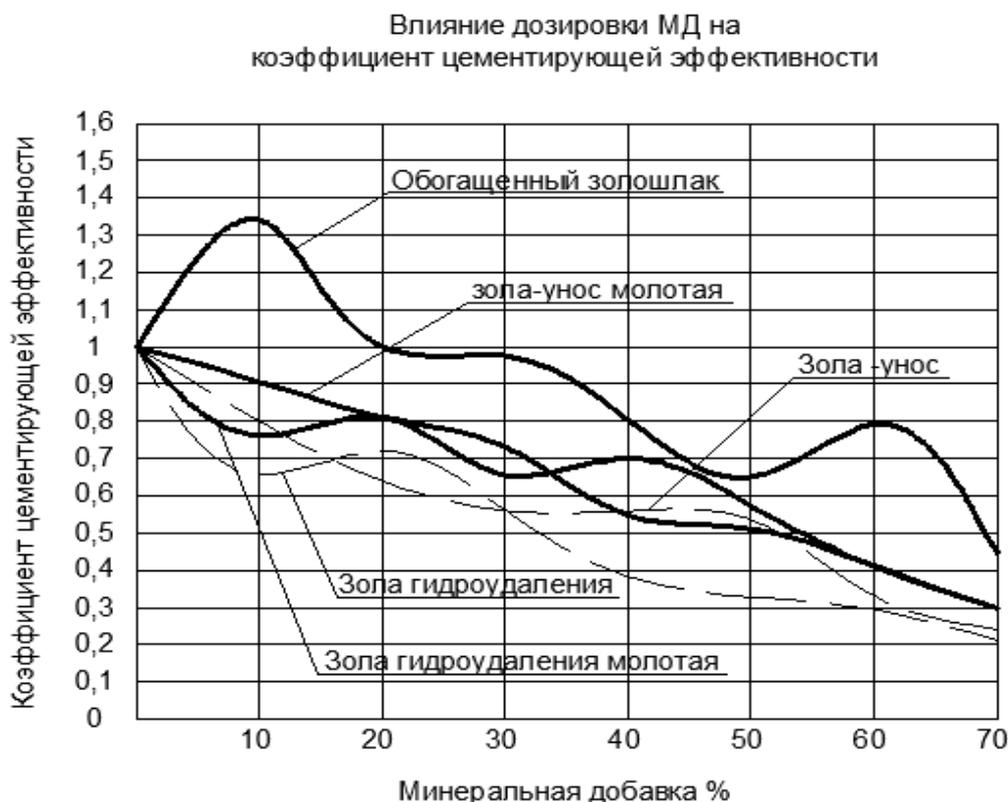


Рис. 2

Данные ДТА показывают, что добавки золы гидроудаления в бетон, в количестве 10%, приводят к увеличению клинкерных минералов в цементном камне, но при увеличении концентрации до 30%, происходит непропорциональное уменьшение клинкерных минералов в цементном камне. Если содержание алитной фазы, обеспечивающей высокую прочность портландцемента, уменьшается не более чем на 40%, то содержание алюминатной фазы, понижающей его прочность, исчезают вовсе. Это значит, что можно подобрать оптимальное количество добавляемой золы, при котором возможно сохранение прочностных свойств изделий, сопоставимых с бетоном без добавок золы. Очевидно, что это количество располагается между 10 и 30%.

По результатам ДТА ближе всего к образцу контрольного бетона образец с добавкой 30% модифицированной золы. Последний отличается заметно меньшими интенсивностями эндотермических эффектов, чем в контрольном образце, т.е. в этом бетоне меньше клинкерных минералов, обеспечивающих его прочность, и меньше $Ca(OH)_2$, уменьшающего его прочность, что приближает прочностные свойства бетона с добавкой 30% модифицированной золы к бетону без добавки золы.

Эти данные подтверждаются результатами РЭМ рис. 3-5. На рис. 3 представлена увеличенная часть цементирующей поликомпонентной массы. По фототону, морфологии и химическому составу выделяются: 1) относительно изометричные зерна светло-серого цвета размером от 10 до 30 мкм, представленные основным клинкерным минералом алитом с близким к стандартному соотношением Ca/Si (равным 3,2; 2) угловатые зерна неправильной слегка удлиненной формы серого цвета размером до 40 мкм по длинной оси и до 20 мкм по короткой оси представленные белитом с близким к стандартному соотношению Ca/Si , равным 1,9; 3),

неравномерно распределенные, относительно мелкие (до 10 мкм) зерна неправильной формы ярко белого цвета, представленные, судя по химическому составу алюмоферритом. Все три фазы располагаются в аморфной алюмосиликатной стеклофазе [5].

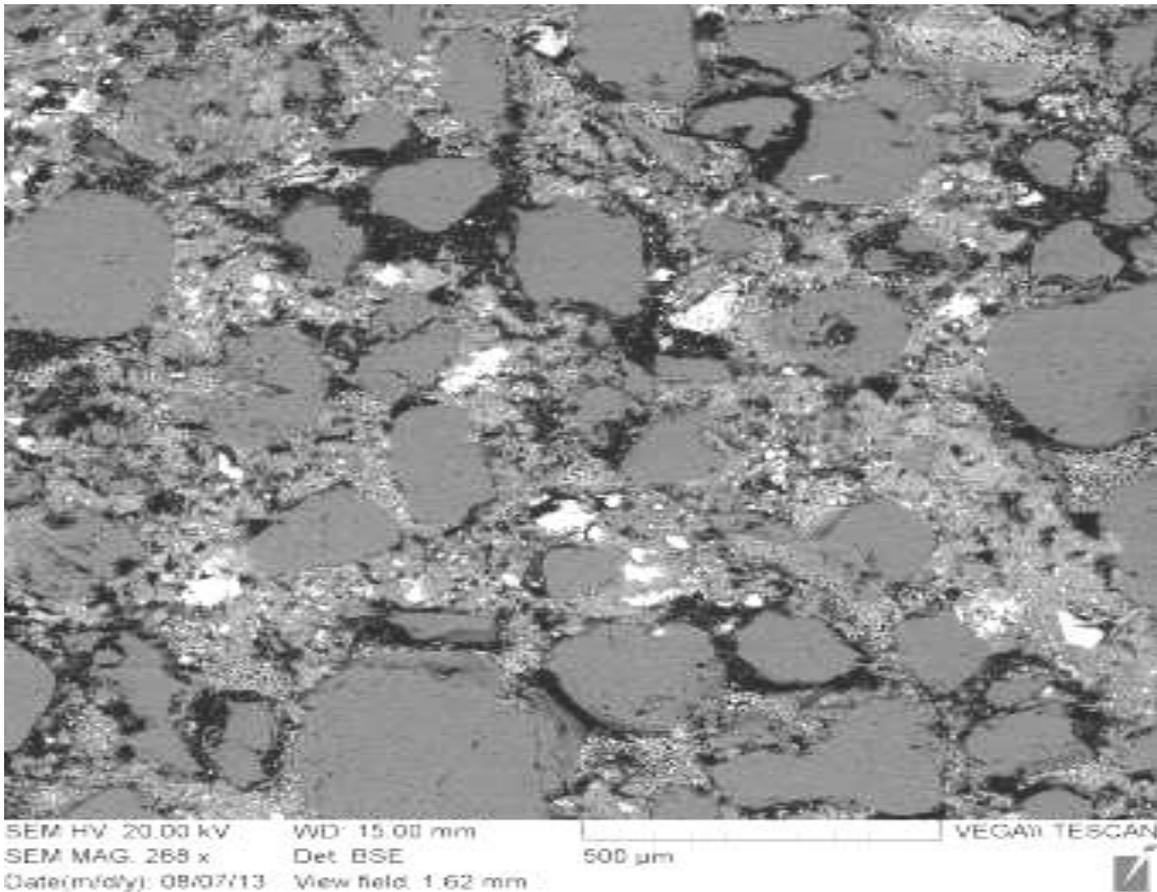


Рис. 3

На рис. 4-5 представлены микрофотографии бетона, обогащенного зольными компонентами, представленными в основном алюмосиликатными микрошариками и их обломками. Здесь же отмечаются обломки микрошариков, представленных моносльфидом железа (пирротин) с характерной для этого минерала примесью никеля.

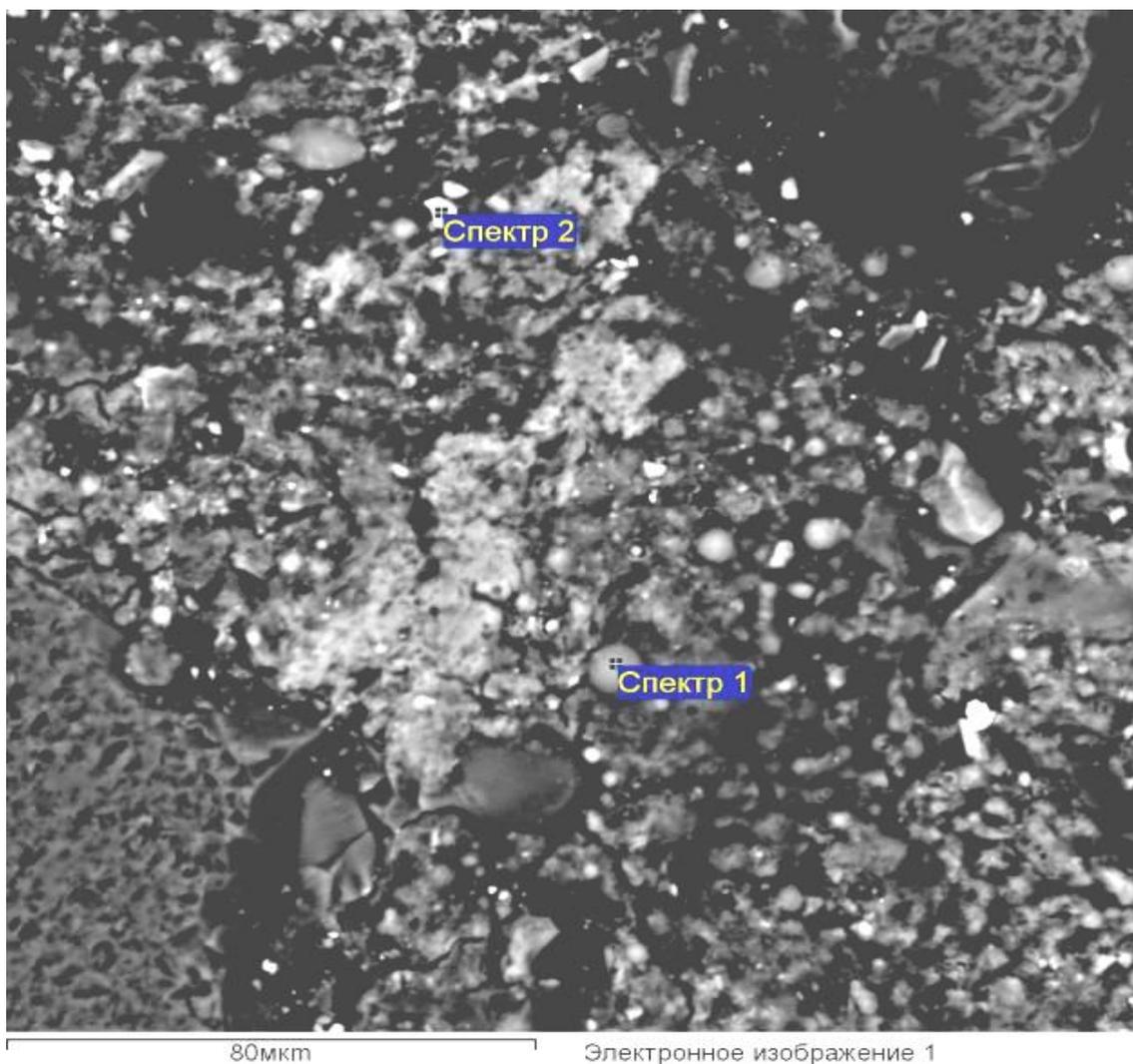


Рис. 4

Бетон с добавкой 30% модифицированной золы заметно отличается от контрольного бетона по структуре распределения и химическому составу клинкерных фаз. В распределении клинкерных фаз бетона с добавкой золы отмечается зональность, в соответствии с которой алит-алюмоферритный агрегат располагается в центральных частях расширенных участков цементирующей массы, по периферии располагается белит-алюмосиликатный агрегат, насыщенный зольными компонентами, который непосредственно контактирует с песчаными частицами наполнителя.

Основные клинкерные фазы (алит и белит) в бетоне с добавкой золы отличаются от таких фаз в контрольном образце бетона заметно меньшим (относительно стандартного) соотношением Ca/Si, что, вероятно связано с наличием легко растворимой алюмосиликатной зольной фазы, из которой клинкерные минералы заимствуют модифицирующие химические элементы (Al, Fe, Mg, Mn и др.), замещающие кальций.

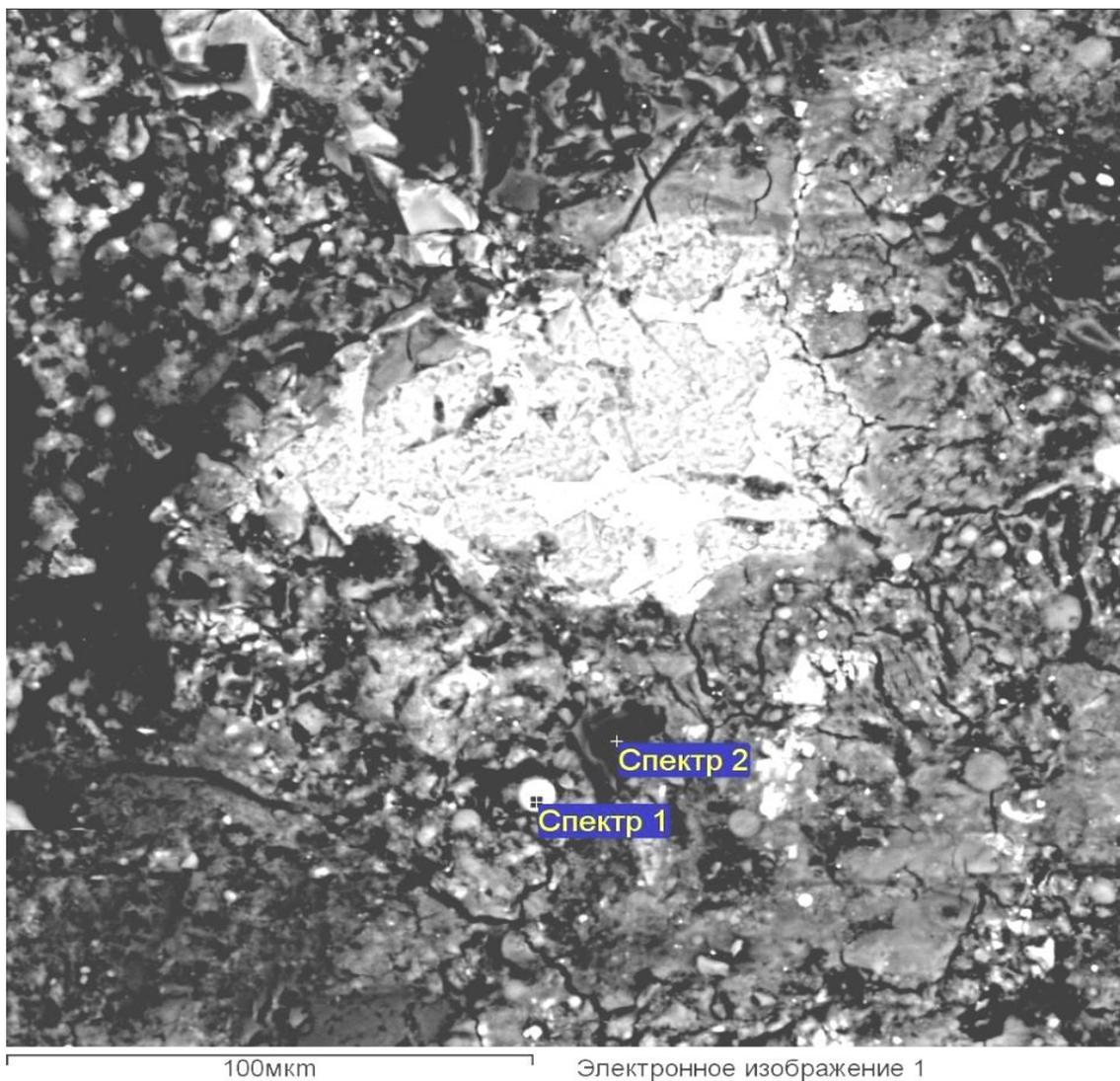


Рис. 5

При дроблении золы наиболее мелкие микрошарики (менее 10 мкм) сохраняют свою шарообразную форму. Именно эти микрошарики (вероятно за счет адгезии) группируются и концентрируются по периферии цементирующей массы и непосредственно контактируют с зернами наполнителя. Именно по этим агрегатам развивается повышенное количество микротрещин, в т.ч. и по контакту с зернами наполнителя. Если избавиться от этого явления, бетон будет прочнее. По нашим предположениям добавка гипса может помочь уменьшить количество микротрещин, что приведет к росту прочности.

Таким образом, на примере ЗШО Новочеркасской ГРЭС доказана возможность широкого использования кислых ЗШО в технологии бетонов. Стабильный состав обогащенного золошлака позволяет заменять им до 30% цемента как наиболее энергоёмкого и соответственно дорого компонента бетона. По установленным коэффициентам эффективности возможно проектирование бетонов с заданными свойствами методом приведенного $(В/Ц)_{пр}$. Высокий уровень строительно-технологических свойств обогащенной золы (нормируемая влажность, высокая сыпучесть, не слёживаемость) не требуют больших капиталовложений в модернизацию бетонного производства, потребуется только дополнительный силос и дозатор.

Литература:

1. Батраков В.Г., Каприелов С.С., Иванов Ф.М. Оценка ультрадисперсных отходов металлургических производств как добавок в бетон // Бетон и железобетон. 1990. Вып. 12. С. 15-17.
2. Игнатова О.А., Бердов Г.И., Фоменко В.В. Особенности процессов твердения золоцементных вяжущих // Современные наукоемкие технологии. 2011. Вып. 1. С. 80-82.

3. Кизильштейн Л.Я., Дубов И.В., Шпицглюз А.Л. Компоненты зол и шлаков ТЭС. М.: Энергоатомиздат, 1995. 176 с.
4. Михеев В.И., Семенов В.И. Рентгенометрический определитель минералов. М.: Гос. науч.-технич. изд-во лит. по геологии и охране недр, 1957. 848 с.
5. Рекомендации по применению в бетонах золы, шлака и золошлаковой смеси тепловых электростанций / НИИЖБ Госстроя СССР. М.: Стройиздат. 1971. 103 с.

References:

1. *Batnikov V.G., Kapriylov S.S., Ivanov F.M. Evaluation of ultrafine metallurgical wastes as additives in concrete // Concrete and reinforced concrete. 1990. Issue 12. P. 15-17.*
2. *Ignatova O.A., Berdov G.I., Fomenko V.V. Features of hardening of ash- cement binders // Modern high technologies. 2011. Iss. 1. P. 80-82.*
3. *Kisilshcheyn L.Y., Dubov I.V., Shpitsgluz A.L. Ash and slag components of TPS. M.: Energoatomizdat, 1995. 176 p.*
4. *Mikheev V.I., Semenov V.I. Roentgen metric determinant of minerals. M.: State sci-entific and technical publishing of literature on geology and subsoil protection, 1957. 848 p.*
5. *Recommendations for the use of ash, slag and slag mixture in concretes of thermal power stations / SRIFC of the Gosstroy of the USSR. M.: Stroyizdat, 1971. 103 p.*