

УДК 691.542
ББК 38.32
О-35

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

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

МОДИФИКАЦИЯ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА ЗОЛОШЛАКОВЫМИ ОТХОДАМИ (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 цементующей эффективности.*

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

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

MODIFICATION OF PORTLAND CEMENT BY ASH WASTE (Reviewed)

An experimental study of pozzolanic properties of acidic ash in cement systems has been conducted, hydraulic activity and kinetics of durability of filled concrete have been studied. Optimal content of mineral supplement and its effect on the properties of concrete has been determined. The structure and mineral phases of filled concretes have been studied.

***Keywords:** ash waste, mineral supplements, filled concrete, composite binders, cementitious coefficient of efficiency.*

Проблеме утилизации золошлаковых отходов (далее – ЗШО) посвящен довольно большой объём научных и практических работ отечественных и иностранных исследователей. Во многих развитых странах ЗШО полностью утилизируются как минеральное сырьё, однако, по данным ассоциации производителей и потребителей ЗШО годовой объём их потребления в нашей стране не превышает и 10% годового объёма выбросов.

Причиной низкого уровня потребления является то, что под ЗШО чаще всего понимают золы сухого отбора (далее – зола-унос). Зола-унос имеет фракцию до 0,315 мм, хорошие потребительские свойства – допустимое содержание несгоревших угольных частиц (далее – НУЧ), высокую удельную поверхность, постоянный гранулометрический состав и стабильную влажность. Эти качества обеспечивают ее потребление, но доля такой золы низка.

Основную массу ЗШО составляют золы мокрого удаления (далее – зола гидроудаления). Зола гидроудаления состоит из золы и шлака. В процессе мокрого удаления золошлаковая пульпа неравномерно распределяется по площади золоотвала: крупные

частицы оседают в районе сброса пульпы, а мелкие уносятся потоком и оседают дальше, постепенно образуя зольную зону отвала и различный гранулометрический состав золы гидроудаления по площади отвала [1; 2]. Эта особенность золы гидроудаления при использовании в бетонах не позволяет отнести её ни к крупному, ни к мелкому заполнителю, что снижает потребительские свойства. При этом зольная составляющая отличается от золы-уноса тем, что образуется в более низких температурных зонах котла из-за этого имеет меньшую удельную поверхность и соответственно большее содержание НУЧ, а в процессе хранения на золоотвале меняется и её морфология.

Опираясь на вышеизложенные факты, многие ученые сходятся во мнении о необходимости переработки золы гидроудаления и получения из неё высококондиционного минерального наполнителя, микросфер, магнетита, угля (в виде НУЧ), и даже редкоземельных и драгоценных металлов. Это экономически выгодно, не требует изменения существующей технологии сжигания угля и позволит улучшить экологическое состояние в районе ТЭС [1, 3, 4, 5, 6].

С целью изучения изменения пуццолановой активности ЗШО как минерального наполнителя (далее – МН) в зависимости от методов обработки «сырых» золошлаков был проведен обширный эксперимент по замене части цемента в составе бетона на ЗШО различной степени подготовки.

Подготовка состояла в том, чтобы привести исследуемые золы к общим показателям по влажности, фракционному составу и удельной поверхности. Отобранные пробы ЗШО были разделены на две части. Первая часть исследовалась в качестве МН без дополнительной активации, как есть, но при этом использовались одинаковые фракции золы гидроудаления и золы-уноса, прошедшие через сито № 008. Вторая часть исследуемых ЗШО подвергалась механической активации для получения МН с удельной поверхностью около 5000 см²/г. Дополнительно для исследования зависимостей водопотребности и активности, использовалась зола гидроудаления обогащённая флотацией и магнитной сепарацией (рис. 1). Подготовленные образцы изучались с помощью ДТА, РФА, РФЛА и БЭТ. В результате установлено, что исследуемые золы характеризуются относительно простым минеральным составом, свойственным для данного типа сжигаемого топлива.

Методами ДТА было установлено принципиальное различие НУЧ золы-уноса и золы гидроудаления. Температура начала выгорания НУЧ в золе гидроудаления на 56,5-62,9°С ниже, чем в золе-уноса. Это можно объяснить разбуханием и дезинтеграцией НУЧ во влажной среде с увеличением их дисперсности, что приводит к более полному выгоранию НУЧ и соответствующей потере массы. Полученные данные согласуются с данными Новоселовой И.В. (1977) и Федынина Н.И. (1998) о том, что коксовые и полукоксовые частицы зол имеют высокоразвитую микропористость и неоднородный микрорельеф поверхности, а также характерную агрегированность между собой и с неорганическими стекловидными частицами.

Многие исследователи ЗШО отмечают отсутствие прямой зависимости между химическим составом, удельной поверхностью и гидравлической активностью зол [12]. Поэтому, для определения гидравлической активности и водопотребности, нами был проведён натурный эксперимент по методике ГОСТ 310.4 с заменой части цемента золами, представленными в таблице 1, в объёме 10-70% с шагом 10%. На рисунке 2 представлены результаты испытания активированных ЗШО.

Испытания на прочность при твердении в нормальных условиях показали, что увеличение содержания ЗШО в составе наполненных цементов обычно приводит к снижению активности цементно-зольного вяжущего. Наибольшее снижение прочности дает введение золы гидроудаления. Однако снижение прочности не характерно для обогащенных золошлаков. В оптимальных границах дозировки прочностные характеристики вяжущего с добавками обогащенных золошлаков не уменьшаются.

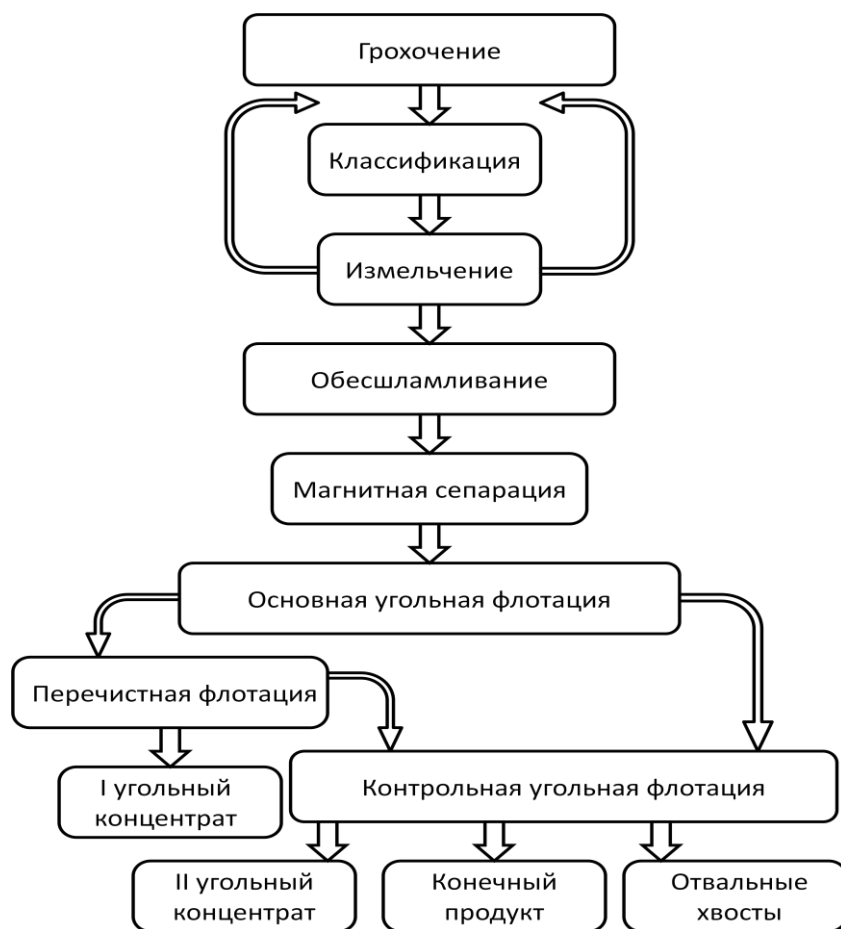


Рисунок 1.

Таблица 1 – Физико-химические свойства исследуемых ЗШО

Показатель	Норм. показатель	Вид золы		
		Зола-гидроуд.	Зола-унос	ОЗ ¹
Удельная поверхность см ² /г (в числителе немолотая зола, в знаменателе молотая)	–	$\frac{1700}{4700}$	$\frac{2100}{4800}$	5000
Содерж. , по массе	< 70% кислая	81,7	79,2	79,91
Содержание сернистых и сернокислых соединений в пересчете на , % по массе	> 3%	0,63	0,66	0,63
Содержание свободного СаО, по массе	> 2%	0,44	0,35	0,23
Содержание MgO, % по массе	> 5%	2,23	2,27	1,94
Потери при прокаливании, % по массе	> 25%	5	3,8	1,2
Влажность, % по массе	> 3%	7	3	1

¹ ОЗ – обогащенный золошлак. В качестве ОЗ использовался продукт Alpha™ производства RockTron®

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

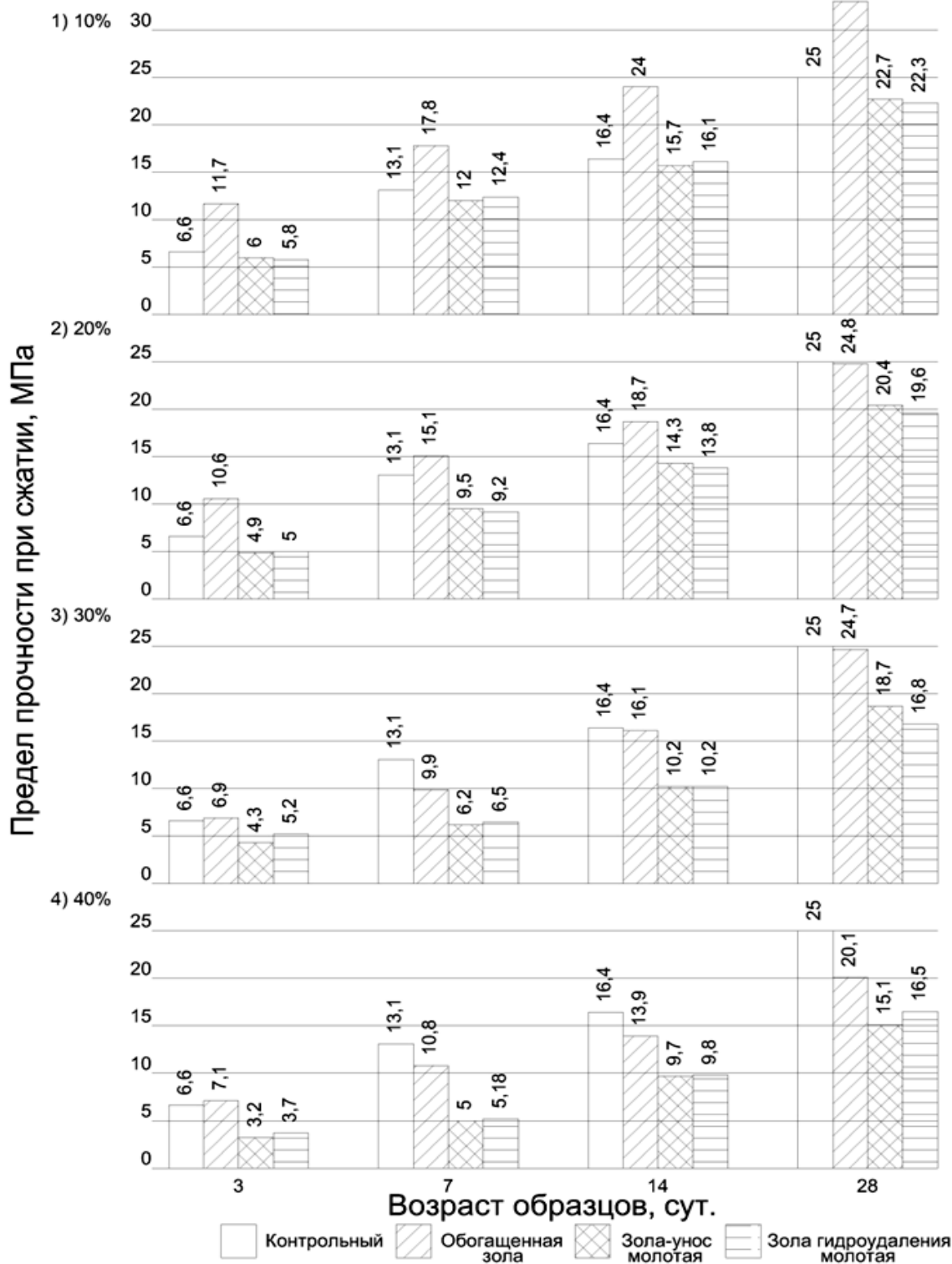


Рисунок 2

При нормальных условиях твердения в области высоких расходов цемента наибольшее влияние на прочность оказывает низкое В/Ц, следующим по значимости фактором является реакционная способность добавки и последним – микрогранулометрическая составляющая золы. Это позволило сделать вывод о том, что обогащенные золошлаки обладают наилучшими критериями эффективности в качестве МН в

портландцемент, так как они в большей степени снижают В/Ц и обладают повышенной реакционной способностью. При этом следует отметить, что тонкий помол позволяет не только повысить однородность, но и существенно улучшает свойства ЗШО как МН. Данное предположение о пуццолановой активности хорошо прослеживается при анализе полученных данных по формуле профессора Г.В. Несветаева (2011), устанавливающей зависимость между пределом прочности бетона и величиной В/Ц.

$$R = \frac{aR_{ц}}{\left(\frac{B}{Ц}\right)^{1,3885}},$$

где – коэффициент качества заполнителя.

Результаты зависимости прочности от В/Ц представлены на рис. 3.

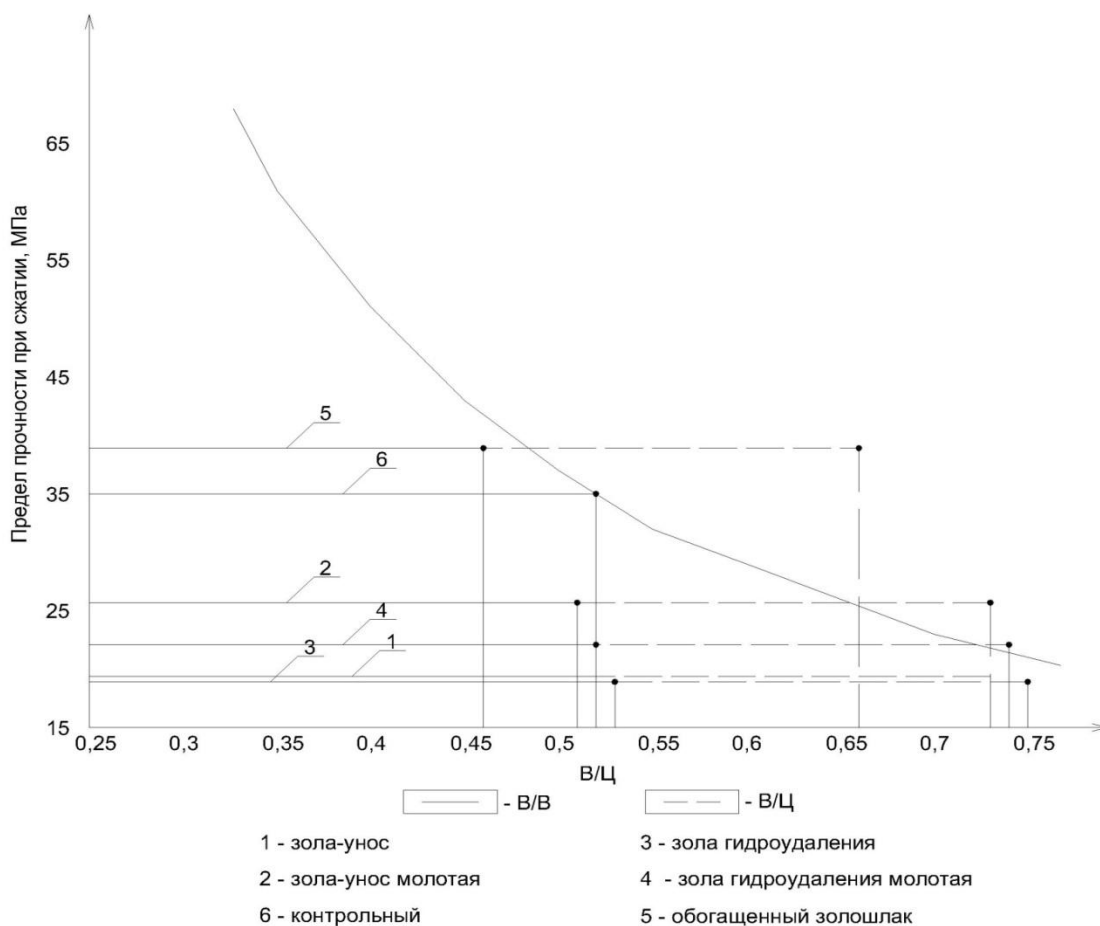


Рисунок 3

Как видно из рисунка 3 при практически равном В/Ц, не способном повлиять на прочностные свойства, при измельчении ЗШО наблюдается прирост прочности, который можно отнести на повышение химической активности золы. В случае с обогащенным золошлаком происходит увеличение прочности за счёт аддитивности при значительном снижении В/Ц, связанном, прежде всего, с отсутствием НУЧ, как полифункционального фактора влияющего на свойства золы и бетона.

НУЧ золы гидроудаления в процессе хранения, как отмечалось, дезинтегрируют, сильно отсасывают воду, чем обуславливается их наибольшее водопотребление среди исследуемых МН (таблица 2), и снижается адгезия между заполнителем и растворной частью, что негативно сказывается на качестве бетона, в то время как НУЧ зол-уноса «безопасны» для него.

Таблица 2 – Влияние количества МН на водопотребность цементно-песчаного раствора

Водопотребность ЗШО	Количество добавки % по массе от массы портландцемента						
	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%
обогащенный золошлак	100	91,2	88,5	82	77,3	72,7	76,2
золы-унос	100	98	97	97	97	96	95
золы-унос (м)	98	98	98	96	94	85	81
золы гидроудаления	100	101	102	102	103	103	103
золы гидроудаления (м)	100	101	101	101	101	101	100

Следующим фактором увеличения прочности является повышение химической активности ЗШО за счёт удаления балластных составляющих и увеличения удельной поверхности активно проявляются пуццолановые свойства золы, связывается избыток $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Обобщение полученных данных позволило определить оптимальную дозировку и вид МН, а так же рекомендовать составы цементно-зольного вяжущего, таблица 3.

Таблица 3 – Составы цементно-зольного вяжущего

Класс прочности вяжущего	Прочность на сжатие, МПа	Состав цементно-зольного вяжущего, кг/м ³			
		ПЩ	П	МН	В/В
42,5Н	50	500	1500	–	0,47
32,5Н	49,4*	350		150	0,63
42,5Н	49,6*	400		100	0,52

Т.к. результаты активности можно отнести к классу 42,5Н и 32,5Н, основываясь на полученных выводах и нормах расхода портландцемента, установленных СНиП 82-02-95, нами принято для обеспечения стабильности получаемых классов ЦЗВ, классом 42,5Н считать состав с содержанием МН до 25%, а классом 32,5 с содержанием МН до 35%.

Полученные результаты указывают на возможность получения широкой линейки низко- и высокопрочных бетонов с заданными свойствами на основе цементно-зольного вяжущего, а также на увеличение золоёмкости технологии бетонов с ЗШО. Подтверждается целесообразность переработки и использования ЗШО т.к., на сегодняшний день самым распространенным способом утилизации золоотвалов является биологическая рекультивация, стоимость которой составляет 60-70 млн. рублей за 1 га [10] совершенно очевидно, что сэкономить на содержании золоотвала не получится, а минеральное сырьё станет труднодоступным. В то время как, безотходное использование ископаемых углей особенно выгодно государству со стратегической точки зрения, поскольку без дополнительных затрат увеличится объём производства вяжущих материалов, а рынок производства строительных материалов получит минеральное сырьё по низким ценам.

Использование цементно-зольного вяжущего может обеспечить снижение стоимости продукции на 8,5%, что эквивалентно экономии почти 100 кг цемента на 1 м³.

Литература:

1. Андриянов В.И. Острый уголь [Электронный ресурс] // Эксперт Урал. 2003. №27. Режим доступа: http://expert.ru/ural/2007/27/ostriy_ugol;
2. Власова В.И. Разработка технологии комплексного извлечения полезных компонентов из золошлаковых отходов ТЭС Иркутской области: дис. ... канд. тех. наук: 25.00.13. Иркутск. 2005. 182 с.
3. Дворкин Л.И., Соломатов В.И., Выровой В.Н. Цементные бетоны с минеральными заполнителями: монография. Киев: Будивэльник, 1991. 136 с.
4. Дворкин Л.И., Дворкин О.Л., Корнейчук Ю.А. Эффективные цементно-зольные бетоны: монография. Ровно, 1998. 196 с.
5. Долганов Е.А., Уфимцев В.М., Капусик Ю.П. Пневматическое кондиционирование зол теплоэнергетики // Комплексное использование минерального сырья. 1990. №12. С. 49-53.

6. Кизильштейн Л.Я., Дубов А.Л., Шпитцглюз С.Г. Компоненты зол и шлаков ТЭС. М.: Энергоатомиздат, 1995. 176 с.; ил.
7. Ксенофонтов Б.С., Козодаев А.С., Таранов Р.А. Флотационная обработка угольной золы // Современные технологии и оборудование. 2009. №7. С. 59.
8. Несветаев Г.В. Бетон: учеб. пособие. Ростов н/Дону: Феникс, 2011. 382 с.
9. Новоселова И.В., Туркина И.А., Элинзон М.П. Влияние горючей части золы-уноса ТЭС на долговечность строительных материалов // Строительные материалы. 1977. №8. С. 47.
10. Федьнин Н.И. Роль частиц несгоревшего топлива в формировании свойств ячеистого золобетона // Строительные материалы. 1998. №9. С. 26-29.
11. Черепанов А.А., Кардаш В.Т. Комплексная переработка золошлаковых отходов ТЭС (результаты лабораторных и полупромышленных испытаний) // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. 2009. №2. С. 98.

References:

1. Andrianov V.I. Acute coal [electronic resource] // Expert Ural. 2003. №27. Access mode: http://expert.ru/ural/2007/27/ostryi_ugol/
2. Vlasova V.I. Development of the technology for integrated extraction of useful components of the ash waste of HPS of the Irkutsk region: dis. ... Cand. of Tech. Sciences. Irkutsk, 2005. 182 p.
3. Dvorkin L.I., Solomatov V.I., Virovoy V.N. Cement concretes with mineral aggregates: a monograph. Kiev: Budivel'nik, 1991. 136 p.
4. Dvorkin L.I., Dvorkin O.L., Kornejchuk Y.A. Effective cement-ash concretes: a monograph. Rovno, 1998. 196 p.
5. Dolganov E.A., Ufimtsev V.M., Kapusik Y.P. Pneumatic conditioning of heat power ash // Comprehensive utilization of mineral raw materials. 1990. №12. P. 49-53.
6. Kizilshhteyn L.J., Dubov A.L., Shpittsogluz S.G. Components of ash and slag of HPS. M.: Energoatomizdat, 1995. 176 p. ill.
7. Ksenofontov B.S., Kozodaev A.S., Taranov R.A. Flotation processing of coal ash // Modern technologies and equipment. 2009. №7. P. 59.
8. Nesvetaev G.V. Concrete: textbook. Rostov on Don: Phoenix, 2011. 382 p.
9. Novoselov I.V., Turkina I.A., Elinzon M.P. Effect of combustible part of fly ash of HPS on the durability construction materials // Building Materials. 1977. № 8. P. 47.
10. Fedynin N.I. The role of particles of unburned fuel in the properties of cellular ash concrete // Building Materials. 1998. №9. P. 26-29.
11. Cherepanov A.A., Kardash V.T. Complex processing of ash waste of CHP (the results of laboratory and pilot tests) // Geology and Mineral Resources of the World Ocean. 2009. №2. P.98.