

УДК 666.914.691.94.33

Клапченко В.И., Краснянский Г.Е.,
Григораш Ю.И., Кучерова Г.В.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ ТЕПЛОЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ БЕТОНА

Использование промышленных отходов в строительной индустрии является перспективным направлением снижения себестоимости продукции и уменьшения негативной нагрузки на окружающую среду. Как известно, наиболее дорогим и энергоемким компонентом бетона является цемент. Многолетние теоретические и экспериментальные исследования (см., например, [1, 2]) доказали высокую эффективность внедрения в производство бетона золошлаковых отходов теплоэлектростанций..

В настоящей работе содержатся результаты исследования равновесных водоудерживающих и массопереносных свойств растворной части бетона с добавками зол ТЭС с целью получения дополнительной информации о механизмах взаимодействия частиц золы с цементом и его взаимосвязи с прочностными показателями цементно-зольных материалов.

Методами изотерм десорбции и капиллярной пропитки измерены равновесное влагосодержание (U) при различной влажности воздуха, дифференциальные кривые распределения пор по радиусам ($5^\circ \leq r \leq 190^\circ$), максимальное влагосодержание (U_m), капиллярная пористость (Π) и коэффициент массопереноса (a_m) растворной части бетона с добавками Криворожской и Ладыжинской зол. В приближении монодисперсной глобулярной структуры исследованных материалов рассчитаны эффективный радиус пор, принимающих участие в массопереносе:

$$r_{эф}(M) = \frac{a_m}{2}; \quad (1)$$

и коэффициент фильтрации:

$$K_{\phi} \left(\frac{M}{c} \right) = \frac{4,1 \cdot 10^3 \cdot a_m^2}{\Pi}. \quad (2)$$

Измерена также прочность при сжатии $\sigma_{сж}$ указанных материалов. Составы образцов и полученные результаты приведены в табл. 1 - 3.

Анализ экспериментальных данных показывает, что изменение прочности образцов при замещении песка золой в исходной смеси плохо коррелирует с изменением пористости. Неудовлетворительно выполняется также обычно справедливая зависимость: $\sigma_{сж} \sim 1/a_m$.

Ниже показано, что для адекватной интерпретации полученных результатов необходим совместный учет таких факторов, как содержание золы в це-

ментно-зольної суміші (C_3), В/Ц, пористість, ефективний радіус пор, розподілення пор по розмірам.

Таблиця 1. Рівновесні та масопереносні характеристики розв'язної частини бетону з золою після термовлажностної обробки

	Образец	$\sigma_{сж,}$, МПа	U_m , %	П	$a_m \cdot 10^8$, $м^2/с$	$r_{эф}$, нм	$K_{ф} \cdot 10^{12}$, м/с
Ладыжинская зо-	1.2	41.5	3	0.06	1.2	6.0	9.8
	1.3	29.1	7	0.14	3.7	18.5	40.1
	1.4	59.1	7	0.14	1.2	6.0	4.2
	1.5	60.9	7	0.15	0.8	4.0	1.7
	1.6	60.6	7	0.15	1.1	5.5	3.3
	1.7	58.6	7	0.16	1.1	5.5	3.1
Криворожская зо-	2.2	28.3	7	0.14	2.6	13.0	19.8
	2.3	25.5	7	0.15	2.9	14.5	23.0
	2.4	26.1	9	0.17	3.0	15.0	21.7
	2.5	25.9	9	0.17	3.0	15.0	21.7
	2.6	23.2	8	0.16	3.1	15.5	24.6
	2.7	22.6	10	0.18	3.3	16.5	24.8

Таблиця 2. Рівновесні та масопереносні характеристики розв'язної частини бетону з золою після 28-ми сутток естественного твердження

	Образец	$\sigma_{сж,}$, МПа	U_m , %	П	$a_m \cdot 10^8$, $м^2/с$	$r_{эф}$, нм	$K_{ф} \cdot 10^{12}$, м/с
Ладыжинская зо-	1.2	39.6	6	0.12	8.0	40.0	218.7
	1.3	36.0	6	0.12	8.0	40.0	218.7
	1.4	63.1	5	0.11	6.5	32.5	157.5
	1.5	63.7	5	0.11	6.0	30.0	134.2
	1.6	57.7	5	0.11	6.5	32.5	157.5
	1.7	54.2	5	0.11	6.5	32.5	157.5
Криворожская зо-	2.2	30.3	6	0.12	8.5	42.5	246.9
	2.3	31.6	5	0.11	8.2	41.0	250.6
	2.4	31.2	5	0.11	8.2	41.0	250.6
	2.5	29.7	5	0.10	8.0	40.0	262.4
	2.6	28.7	8	0.10	8.1	40.5	269.0
	2.7	26.7	7	0.11	8.5	42.5	269.3

Сразу же отметим, что по условиям опыта сопоставление данных, полученных по методу капиллярной пропитки (U_m , Π , a_m), вполне корректно лишь в пределах серии образцов, твердевших в одинаковых условиях. Поэтому рассмотрим последовательно результаты для образцов, подвергнутых термовлажностной обработке (ТВО), и после 28-ми суток естественного твердения, а затем попытаемся их сравнить (значительное различие величин a_m и K_ϕ для указанных серий, по-видимому, все же не случайно).

Из табл. 1, 2 видно, что замена части песка золой приводит к резкому ухудшению как прочностных показателей, так и массопереносных характеристик. При дальнейшем увеличении содержания Ладыжинской золы $\sigma_{сж}$ возрастает, а K_ϕ убывает, проходя через максимум (минимум) при $C_3=50\%$. В случае Криворожской золы наблюдается тенденция уменьшения $\sigma_{сж}$ и возрастания K_ϕ , начиная с концентраций $C_3=29...38\%$. Причем, при использовании Ладыжинской золы в качестве добавки к цементу $\sigma_{сж}$ возрастает, а K_ϕ убывает значительно существеннее, чем в случае Криворожской золы.

Возрастание $\sigma_{сж}$ при замене песка золой понятно и объясняется пуццолановой активностью золы. Кроме того, в присутствии золы усиливается и гидратация самого цемента, что объясняется эффектом «мелкодисперсного порошка», который состоит в раздвижке частиц цемента и расширении того пространства, в котором оседают продукты гидратации. При содержаниях Ладыжинской золы $C_3 > 50\%$ отрицательную роль начинает, по-видимому, играть рост В/Ц. Если количество воды превышает необходимое для прохождения реакции гидратации клинкерных минералов, то избыточная вода приводит к ухудшению пористой структуры цементного камня, чему в нашем случае соответствует увеличение эффективного радиуса пор и коэффициента фильтрации. Соответственно уменьшается и $\sigma_{сж}$. С другой стороны, высокое содержание золы в вяжущем ($C_3 > 50\%$) может приводить к тому, что возникает дефицит $Ca(OH)_2$, образующейся при гидратации цемента. В результате не все частицы золы оказываются вовлеченными в пуццолановую реакцию и часть из них выступает лишь в качестве инертного наполнителя. При этом, вследствие седиментационных явлений, различия в усадке и т.п. в местах контакта таких частиц золы с цементом при твердении могут возникать дополнительные поры, что также должно сказываться на снижении $\sigma_{сж}$.

Уменьшение $\sigma_{сж}$, повышение в среднем Π , K_ϕ и $r_{эф}$ цементного камня при замене Ладыжинской золы Криворожской обусловлено особенностями гранулометрического, химического и фазового состава этих зол.

Так, меньшая дисперсность Криворожской золы указывает на более низкую долю стеклофазы, уменьшение которой означает снижение пуццолановой активности золы. Кроме того, с уменьшением $S_{уд}$ меньшая масса золы должна

принимать участие в связывании $\text{Ca}(\text{OH})_2$, поскольку на ранних стадиях твердения пуццолановой реакции подвержены лишь поверхности частиц золы. Отметим далее, что отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в составе Криворожской золы заметно меньше (табл. 4). Это может приводить с одной стороны к разрыхлению структуры кристаллами этtringита, образующимися в результате взаимодействия глинозема золы с гидроксидом кальция, и с другой – к уменьшению количества образующегося гидросиликата кальция, который обычно способствует повышению прочности твердеющей системы.

Таблица 3. Состав объектов исследования

Шифр Образ- ца	Расход материалов, г				
	Цемент	Зола	Песок	Вода	
				1*	2*
1.	1000	-	3000	400	
2.	1000	400	2600	400	486
3.	1000	600	2400	440	500
4.	1000	800	2200	520	570
5.	1000	1000	2000	530	558
6.	1000	1200	1800	560	590
7.	1000	1400	1600	584	624

1* - Ладыжинская зола; 2* - Криворожская зола.

Таблица 4. Химический состав зол Криворожской (1) и Ладыжинской (2) ТЭС (в процентах)

	1	2
SiO_2	55.7	63.0
Al_2O_3	23.5	20.0
Fe_2O_3	7.2	7.7
CaO	2.6	2.7
MgO	1.6	1.3
TiO_2	0.9	0.8
SO_3	0.04	0.8
K_2O	3.4	0.6
Na_2O	0.8	1.6
FeO	3.3	-
п.п.п.	0.6	1.2

Меньшая дисперсность Криворожской золы обуславливает и большую водопотребность бетонной смеси. В результате отрицательная роль больших В/Ц (см. выше) начинает сказываться при меньших C_3 , чем в случае Ладыжинской золы, и уже при $C_3 \geq 38\%$ величины $r_{\text{ф}}$, $K_{\text{ф}}$, Π возрастают и, соответственно, уменьшается $\sigma_{\text{сж}}$ образцов.

Как известно, термовлажностная обработка приводит к появлению дополнительной пористости из-за теплового расширения в системе. В нашем случае указанный эффект сопровождается уменьшением массопереносных характеристик. Для объяснения этого явления следует обратить внимание на одновременное уменьшение вследствие ТВО объема гелевых пор ($r < 20 \text{ \AA}$) и эффективного радиуса микропор. При этом некоторое возрастание пористости при уменьшении a_m может быть вызвано увеличением суммарного объема микропор, не принимающих участия в процессе переноса влаги. Совокупное действие указанных факторов, обусловленных тепловым эффектом, приводит к несколько пониженным прочностным характеристикам образцов, подвергнутых ТВО.

Дополнительная информация о механизме гидратации золосодержащих цементов может быть получена из анализа полученных нами данных по изотермам десорбции соответствующих образцов.

В соответствии с существующими представлениями (см., например, [1]), взаимодействие частиц золы с цементом при затворении водой начинается с осаждения на их поверхности пленки $\text{Ca}(\text{OH})_2$, образующейся в результате гидратации клинкерных минералов. Между оболочкой из продуктов гидратации и поверхностью частиц золы существует водный промежуточный слой, являющийся проводником ионов Ca^{2+} , под действием которых развивается постепенная коррозия поверхности зольных частиц и синтезируются гидросиликаты и гидроалюминаты кальция. Когда водные прослойки заполняются продуктами пуццолановой реакции, прочность бетона возрастает благодаря образованию прочных связей между частицами золы и продуктами гидратации цемента.

Частицы золы, покрытые пленкой $\text{Ca}(\text{OH})_2$, предлагается рассматривать как активные центры адсорбции с высоким сродством к воде. Действительно, гидроксильные группы находящиеся на поверхности, способны образовывать водородные связи и, следовательно, прочно удерживать воду. Кроме того, известно, что $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - гидрат с большими промежутками между частицами. Его микропористая структура должна также обеспечивать увеличение потенциала адсорбции благодаря перекрытию силовых полей противоположных стенок пор.

Результаты наших измерений показывают, что кривые адсорбции на образцах, содержащих Ладыжинскую золу, соответствуют изотермам мономолекулярной адсорбции Ленгмюра, в то время как соответствующие кривые для

образцов с Криворожской золой имеют вид, типичный для изотерм десорбции при капиллярной конденсации. Кроме того, адсорбция на образцах с Ладыжинской золой начиная с $C_3 = 44\%$ при $\varphi < 50\%$ больше, чем на образцах с Криворожской; при $\varphi > 50\%$ - ситуация противоположная. Если допустить, что наше предположение о существовании активных центров адсорбции справедливо, то вышеизложенные экспериментальные результаты поддаются простой трактовке.

Действительно, число активных центров в образцах с Ладыжинской золой, содержащей больше стеклофазы и SiO_2 , должно быть выше при том же C_3 . При этом большая избыточная поверхностная энергия этого адсорбента при любом давлении пара может быть не полностью скомпенсирована в процессе мономолекулярной адсорбции и капиллярная конденсация может не проявляться. В то же время, в образцах с Криворожской золой активность центров ниже и при $\varphi \geq 50\%$ конденсация начинается.

При сравнительно невысоких C_3 ($< 38\%$) число активных центров, по видимому, уменьшено из-за большого содержания песка, который может экранировать частицы золы. При увеличении C_3 это число должно возрастать, причем, быстрее для образцов с Ладыжинской золой. В результате быстрее возрастает и адсорбция на этих образцах, и в области $\varphi < 50\%$ (т.е. до начала капиллярной конденсации) она должна превосходить таковую для образцов, содержащих Криворожскую золу. Что и наблюдается на эксперименте.

Таким образом, в результате исследования равновесных водоудерживающих и массопереносных свойств растворной части бетона с добавками Криворожской и Ладыжинской зол установлен характер влияния на изменение прочностных показателей этих материалов таких факторов, как гранулометрический, химический, фазовый состав зол, В/Ц, режим твердения. Показано, что имеет место удовлетворительная корреляция между прочностью при сжатии материалов и коэффициентом фильтрации. Наиболее высокими физико-техническими характеристиками (максимальная прочность при минимальной водопроницаемости) обладает образец состава: цемент 1000г, Ладыжинская зола 1000г, песок 2000г, В/Ц=0,53. В результате исследования адсорбции паров воды в указанных материалах получено экспериментальное подтверждение предложенной гипотезы, касающейся механизма гидратации золосодержащих цементов.

Литература

1. Рамачандран В., Фельдман Р., Бодуен Дж. Наука о бетоне.- М.: Стройиздат, 1986.- 278 с.
2. Кальгин А.А., Фахратов М.А., Кикава О.Ш., Баев В.В. Промышленные отходы в производстве строительных материалов.-М., 2002.-131 с.

Аннотация

На основании исследования равновесных водоудерживающих и массопереносных свойств растворной части бетона с добавками зол теплоэлектростанций установлен характер влияния состава зол на прочностные показатели материала. Предложены оптимальные составы бетона с золошлаковыми добавками.

Анотація

На основі досліджень рівноважних водоутримуючих і масопереносних властивостей розчинної частини бетону з домішками зол теплоелектростанцій встановлений характер впливу складу зол на міцнісні показники матеріалу. Запропоновані оптимальні склади бетону з золошлаковими домішками.

The summery

The character of ashes composition influence on the strength factors of material was set on the investigation basis of balanced water holdback and masstransference abilities of concrete with electric power stations ashes additions. There were proposed optimal concrete compositions with ashes and slags additions.