

исследований и внедрения в строительство. - Братск: БрГТУ, 2000.-147 с. 6. Л. И. Дворкин Проектирование составов бетона с применением метода приведенного цементно-водного отношения / Л. И. Дворкин, О. Л. Дворкин // Технологии бетонов 2009. - №5. - С. 34-36.

УДК 666.974

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ ТЭС НА МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ ПРИ ТВЕРДЕНИИ И НАГРЕВЕ ДО 800°C

ВПЛИВ ДОМШОК ЗОЛОШЛАКОВИХ ВІДХОДІВ ТЕС НА МІНЕРАЛОУТВОРЕННЯ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНОГО КАМЕНЮ ПРИ ТВЕРДІННІ І НАГРІВАННІ ДО 800°C

INFLUENCE OF ADDITIVES ON ZOLOSHLAKOVYIN WASTE THERMAL POWER PLANTS MYNERALOOBRAZOVANYE PORTLAND STONES TVERDENYY TO AND FROM THE HEATING 800°S

Ефремов А.Н., д.т.н., проф., Лищенко А.Н., к.т.н., ассистент (Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, г. Макеевка)

Єфремов О.М., д.т.н., проф., Ліщенко Г.М., к.т.н., асистент (Донбаська національна академія будівництва і архітектури, м. Макіївка)

Yefremov O.M., doctor of technical sciences, professor, Lishchenko G.M., PhD, assistant (Donbass National Academy of Civil Engineering and Architecture, Makeyevka)

Установлено, что молотые зола-унос и шлак не только связывают $\text{Ca}(\text{OH})_2$, но и снижают основность гидросиликатов кальция, что способствует менее деструктивной их перекристаллизации в безводный волластонит. После прогрева при температуре 800°C образуется геленит, устойчивый при высоких температурах, что также существенно упрочняет цементный камень.

Встановлено, що мелені зола-виносу і шлак не тільки зв'язують $\text{Ca}(\text{OH})_2$, але і знижують основність гідросилікатів кальцію, що сприяє менш деструктивній їх перекристалізації в безводний волластоніт. Після прогріву при температурі 800°C утворюється геленіт, стійкий при високих температурах, що також істотно зміцнює цементний камінь.

It has been determined that milled fly ash and slag not only bind $\text{Ca}(\text{OH})_2$, but reduce the basicity of calcium hydrosilicates during hardening. It contributes less destructive of recrystallization of anhydrous wollastonite. After the heating process at 800°C gehlenite which is stable at high temperatures is formed that significantly strengthens the cement stone.

Ключевые слова:

Жаростойкие бетоны, шлак и зола-унос ТЭС, структурно-фазовый анализ.

Жаростійкі бетони, шлак і зола-винос ТЕС, структурно-фазовий аналіз.

Fire-resistant concretes, slag and fly ash, structural and phase analysis.

Состояние вопроса и цель исследований. Исследованиями Некрасова К.Д., Тарасовой А.П. [1, 2] установлено, что портландцементный камень на основе только клинкера и гипса не является жаростойким – после полной дегидратации при температуре 800°C и последующего охлаждения и выдержки в воздушно-сухих условиях он полностью разрушается вследствие образования при нагреве оксида кальция и его неизбежной гидратации.

При введении кислых тонкомолотых добавок типа молотых шамота, кварцевого песка, золы-унос ТЭС происходит связывание гидроксида кальция при твердении или оксида кальция после дегидратации при температурах выше 540°C и цементный камень становится жаростойким – сохраняет 30-60% от исходной прочности, характерной для него после сушки при $105\text{-}110^\circ\text{C}$ [1, 2]. На изменение добавками типа пуццоланов основности главных продуктов твердения портландцементного камня – гидросиликатов кальция, и ее влияние на фазовый состав продуктов дегидратации и прочность цементного камня в работах Некрасова К.Д., Тарасовой А.П. и других исследователей внимание не акцентировалось.

Известно, что основными фазами геля портландцементного камня, твердеющего при температурах до 100°C , являются гидросиликаты типа $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [3]. Их общая основность может меняться от $\text{CaO}/\text{SiO}_2=0,8$ до $\text{CaO}/\text{SiO}_2=2$ [4-6]. В системе $\text{CaO}\text{-}\text{SiO}_2\text{-}\text{H}_2\text{O}$ известны также гелеобразные продукты твердения с $\text{CaO}/\text{SiO}_2<0,8$ [5, 6]. Многие ученые склонны считать, что наиболее вероятной причиной изменчивости основности гидросиликатов является тесная смесь различных фаз. При $\text{CaO}/\text{SiO}_2<0,8$ - это смесь кремнезема и $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$, при $\text{CaO}/\text{SiO}_2=0,8\text{-}2$ - смесь $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [5, 7].

Удельная прочность гидросиликатов $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ выше, чем $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [8]. Поэтому, при одинаковом количестве и понижении основности продуктов твердения, т.е. увеличении относительного содержания гидросиликатов кальция с непрерывной силоксановой цепью, прочность цементного камня растет [8, 9].

Основность геля $\text{CaO}\text{-}\text{SiO}_2\text{-}\text{H}_2\text{O}$ портландцемента влияет на характер перекристаллизации гидросиликатов кальция в безводные минералы [5, 6, 10, 11]. По данным Геллер Л. [10] и Лоуренса Д. [11], силикаты типа

$\text{CaO}_{\leq 1} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ превращаются в волокнистые кристаллы β -воластонита и кристобалит, $\text{CaO}_{>1<2} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - в β -воластонит и β - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - полностью в β - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Причем гель $(0,5-0,9)\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ теряет воду без серьезных нарушений структуры. Перекристаллизация же гидросиликатов кальция с $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1-1,5$ происходит через образование при $550-770^\circ\text{C}$ почти аморфной промежуточной фазы [11]. Образующийся в этом случае β - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, также как при дегидратации $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, выделяется, чаще всего, в виде дисперсного порошка [10].

Золошлаковые отходы ТЭС содержат значительное количество аморфного кремнезема, а иногда, и глинозема, за счет чего проявляют высокую пуццолановую активность. Однако пылевидные золы-уносы содержат значительное количество окислов органических остатков. Термохимические процессы в них протекают, главным образом, как реакции в твердом состоянии и могут быть прерваны при сгорании в полете на различных стадиях. Поэтому зола-унос наименее стабильная по химико-минералогическому составу и физическим свойствам, содержит, обычно, 10-30% кристаллического вещества в виде муллита, кристобалита, фаялита и др. минералов, практически инертных по отношению к продуктам твердения портландцемента [12, 13].

Шлак ТЭС, получающийся после охлаждения в воде расплавленной минеральной части углей при температуре, обычно, выше 1300°C , представляет собой плотный, высокопрочный, стекловидный зернистый материал с размером частиц до 10-30 мм. В нем практически отсутствует несгоревший уголь, он наиболее стабилен по составу и свойствам [12, 13]. Быстрое охлаждение в воде, сохраняя аморфную, разрыхленную структуру, должно обеспечивать шлаку более высокую химическую активность [14, 15], на что большинством исследователей также не обращалось внимания.

Цель работы – определить особенности влияния золы-уноса и шлака ТЭС на фазовый состав продуктов твердения и их полной дегидратации при нагреве.

Материалы и методики исследований. В исследованиях использовались: портландцемент ПЦ I-500; зола-унос сухого отбора с полным проходом через сито 0,08 мм и молотый шлак с остатком на сите 0,08 мм 7,8% (Зуевская ТЭС, Донецкая обл.).

Дифференциальный термический анализ проводился по методике А.Г. Берга. Кривые регистрировались на дериватографе Q – 1500 (Венгрия) в режиме линейного повышения температуры в диапазоне $20 - 800^\circ\text{C}$. Прогрев печи осуществлялся с постоянной скоростью 10°C в минуту. В исследованиях применялся тигель керамический без крышки. Чувствительность весовой установки 0,248 мг/мм. Для идентификации результатов использовались данные, приведенные в литературе [16, 17]. Фазовый состав композиций исследовался рентгенофазовым методом,

который осуществлялся на установке УРС-50 ИМ. Съемка рентгенограмм проводилась в монохроматическом $\text{Cu K}\alpha$ излучателе в интервале углов $2\Theta=10-50^\circ$ при скорости вращения счетчика и образца 2 град. в минуту. Расшифровка рентгенограмм производилась сравнением полученных данных с характеристиками минералов, приведенными в литературе [18-21].

Результаты исследований. В работе [22] нами установлено, что введение 20-40% добавок золы-уноса и, особенно, шлака ТЭС незначительно снижает активность портландцемента при обычной температуре, обеспечивая максимальную и примерно одинаковую прочность цементного камня после прогрева при 800°C .

Дифференциальный термический анализ показал, что при введении и золы-уноса, и шлака ТЭС значительное количество гидроксида портландцементного камня связывается: на термограмме (рис. 1) значительно уменьшается эндоэффект его разложения при температуре 447°C . Из сравнения рентгенограмм 1 и 2 (рис. 2) видно, что отражения гидроксида кальция с межплоскостными расстояниями 0,263 и 0,311 нм практически исчезают.

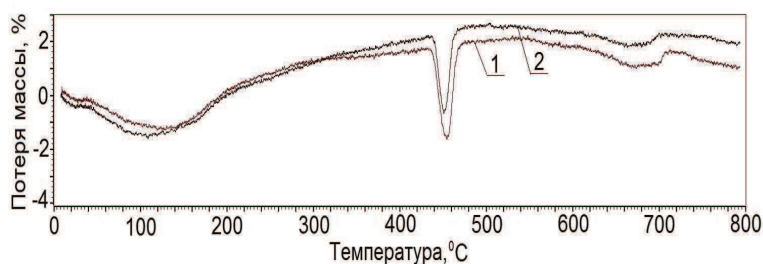


Рис. 1. Термограммы камня вяжущих после 28 суток нормального твердения и сушки при 110°C : 1 – ПЦ; 2 – ПЦ + золошлак (60+40%)

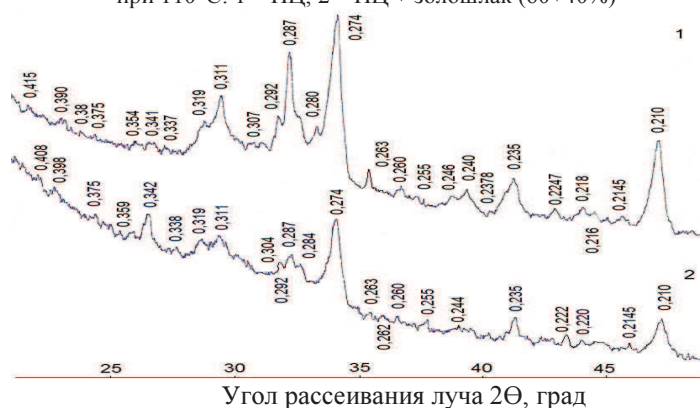


Рис. 2. Рентгенограммы камня вяжущих после 28 суток нормального твердения и сушки при 110°C : 1 – ПЦ; 2 – ПЦ + золошлак (60+40%)

На рентгенограмме №1 портландцементного камня без добавок фиксируются достаточно интенсивные отражения $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (0,415, 0,319, 0,274, 0,235, 0,145 нм) и $2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (0,292, 0,287, 0,280, 0,260, 0,240, 0,246, 0,218 нм). Введение золошлаковых добавок уменьшает количество высокоосновных гидросиликатов. Об этом свидетельствует снижение интенсивности отражений $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ и, особенно, $2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Одноосновные тоберморитоподобные новообразования, вероятно, из-за своей аморфности на рентгенограммах не фиксируются.

Термограммы и рентгенограммы цементного камня с добавками золы-уноса и шлака ТЭС практически одинаковые, поэтому на рис. 1 и 2 приведены рентгенограммы и термограммы составов либо со шлаком, либо золой-уносом. Исключение состоит лишь в том, что для состава с золой-уносом характерны несколько более интенсивные отражения гидроксида кальция на рентгенограмме и несколько более глубокий эндоэффект его разложения на термограмме. Это, а также более высокие прочностные показатели затвердевшего цементного камня [22] с добавкой шлака указывают на его более высокую пуццолановую активность вследствие полной остеклованности. О последнем свидетельствует то, что для рентгенограммы цементного камня с добавкой золы-уноса характерны достаточно четкие реликтовые отражения α -кварца (0,342, 0,255, 0,22) и, вероятно муллита (0,338, 0,220) добавки. При ее замене шлаком ТЭС указанные всплески практически исчезают.

Согласно [10], на снижение основности гидросиликатов кальция указывает также смещение экзоэффекта их перекристаллизации в безводные минералы от температуры 695-715 до 685-700°С на термограммах.

Рентгенофазовый анализ чистого портландцементного камня, предварительно обожженного при 800°С, показал (рис. 3), что основными кристаллическими фазами его являются $\beta=2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$ (0,288, 0,279, 0,276, 0,261, 0,220), $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ (0,315, 0,285, 0,254, 0,247 нм). Фиксируются также менее значительны, но четкие отражения CaO (0,276, 0,239 нм) и $\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$ (0,352, 0,331, 0,297, 0,247, 0,218 нм).

При введении добавок золы-уноса или шлака ТЭС отражения $\beta=2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$ исчезают. Отражения ранкинита - $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ с межплоскостными расстояниями, равными 0,376, 0,315, 0,254 нм становятся незначительными и «размытыми». Из силикатов кальция на рентгенограмме превалируют дифракционные максимумы волластонита - $\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$ (0,352, 0,297, 0,252, 0,233, 0,218 нм). Появляются интенсивные отражения геленита - $2\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$ (0,371, 0,306, 0,285, 0,243, 0,241, 0,204 нм).

жаростойких композиций предпочтительнее применение золы-уноса, т.к. она не требует помола.

1. Некрасов К.Д. Жароупорный бетон. – М.: Промстройиздат, 1957. – 283 с. 2. Некрасов К.Д. Жаростойкий бетон на портландцементе / К.Д. Некрасов, А.П. Тарасова. - М.: Стройиздат, 1969. - 192 с. 3. Бутт Ю.М. Гидротермальная обработка бетона при атмосферном давлении / Ю.М. Бутт, В.М. Колбасов, В.В. Тимашев // Пятый международный конгресс по химии цемента. - М.: Стройиздат, 1973, с. 325-351. 4. Бутт Ю.М., Твердение вяжущих при повышенных температурах / Ю.М. Бутт, Л.Н. Рашкович - М.: Стройиздат, 1965. - 223 с. 5. Тейлор Х.Ф.У. Гидросиликаты кальция // Пятый международный конгресс по химии цемента. - М.: Стройиздат, 1973, с. 114-136. 6. Тейлор Х.Ф.У. Гидросиликаты кальция // Химия цементов / Ред. Х.Ф.У. Тейлор. - М.: Стройиздат, 1969, с. 104-166. 7. Funk H. Uber Calciumsilicathydrate mit der Zusammensetzung $\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot(0,5-2)\text{H}_2\text{O}$ und die Synthese des Reyerit // Zeit-schrift fur anorganische und allgemeine chemie. - 1961. - №313. - P. 1-13. 8. Ямбор Я. Дискуссия // Пятый международный конгресс по химии цемента. - М.: Стройиздат, 1973. - С. 373-382. 9. Бутт Ю.М. О природе вяжущих свойств силикатов кальция / Ю.М. Бутт, В.Е. Каушанский // Цемент. - 1971. - №10. - С.19-20. 10. Геллер Л. Термическое разложение гидросиликатов кальция // Третий международный конгресс по химии цемента. - М.: Госстройиздат, 1958. - С.157-162. 11. Lawrence D. Proceeding of the 7th Conference on the Silicates Industry. - 1965, p.259-263. 12. Волженский А.В., Иванов И.А., Виноградов Б.Н. Применение зол и топливных шлаков в производстве строительных материалов.–М.:Стройиздат, 1984. – 256 с. 13. Волженский А.В., Буров Ю.С., Виноградов Б.Н. и др. Бетоны и изделия на шлаковых и зольных цементах,-М.: Стройиздат, 1963.-364 с. 14. Массача Ф. Химия пуццолановых добавок и смешанных цементов // Шестой международный конгресс по химии цемента. Т. 3. - М.: Стройиздат, 1976 - С.209-221. 15. Саницький М.А. Модифіковані композиційні цементи / М.А. Саницький, Х.С. Соболев, Т.С. Марків – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2010. – 132 с. 16. Горшков В.С. Термография строительных материалов / В.С. Горшков. – М.: Стройиздат, 1968. – 239 с. 17. Рамачадран В. Применение дифференциального термического анализа в химии цементов / В. Рамачадран – М.: Стройиздат, 1977. – 407 с. 18. Минералогические таблицы / [под ред. Семенова Е.И.] – М.: Недра, 1981. – 398 с. 19. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л.И. Миркин. – М.: Гос. изд. физ.-мат. литературы, 1961. – 863 с. 20. Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов / В.И. Михеев. – М.: Гос. науч.-техн. издат. лит. по геологии и охране недр, 1957. – 870 с. 21. Семушин В.Н. Рентгенографический определитель цеолитов / В.Н. Семушин. – Новосибирск: Наука, 1986. – 128 с. 22. Ефремов А.Н. Влияние количества добавок золошлаковых отходов ТЭС на жаростойкие свойства портландцементного камня / А.Н. Ефремов, А.Н. Лищенко // Ресурсоекономні матеріали, будівлі та конструкції. Збірник наукових праць НУВГП. Вип. 20. - Рівне: НУВГП, 2010. - С.51-56.