

УДК 691.5

КОМПЛЕКСНОЕ ВЯЖУЩЕЕ НА ОСНОВЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА И ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ ТЕПЛОВОЙ ЭЛЕКТРОСТАНЦИИ

канд. техн. наук, доц. Л.М. ПАРФЕНОВА, М.Н. ВЫСОЦКАЯ

(Полоцкий государственный университет);

PhD ПАУЛО А.Л. ФЕРНАНДЕС

(Политехнический институт, Лейрия, Португалия)

Представлены результаты исследований прочности цементно-золяного камня, раствора и бетона на комплексном вяжущем, содержащем золошлаковые отходы. Установлена кинетика набора прочности комплексного вяжущего, влияние водовязущего отношения, условий твердения на прочность и плотность цементно-золяного камня. Определено, что золошлаковые отходы снижают уровень активности комплексного вяжущего на ранних сроках твердения. Наибольший эффект набора прочности отмечен при использовании тепловлажностной обработки для модифицированного цементно-золяного камня при водовязущем отношении 0,3. В возрасте 60 суток прочность на сжатие раствора на основе комплексного вяжущего превышает прочность раствора на основе портландцемента в возрасте 28 суток на 6%, в возрасте 90 суток на 10%. Показана целесообразность использования в бетонах комплексного вяжущего и пластифицирующей добавки Стахемент 2000М Ж30.

Ключевые слова: золошлаковые отходы, комплексное вяжущее, цементно-золяный камень, прочность, тепловлажностная обработка.

Введение. Увеличение в балансе котельно-печного топлива энергетики Республики Беларусь доли собственных энергоресурсов (фрезерного торфа и древесной щепы) ставит на первоочередное место решение вопросов по утилизации золошлаковых отходов и сокращению площадей золошлакоотвалов, наносящих непоправимый ущерб окружающей среде.

Утилизации золошлаковых отходов посвящено множество исследований. Известно более 300 технологий их переработки и использования. Золошлаковые отходы находят применение в производстве бетонов, строительных растворов, керамики, теплогидроизоляционных материалов, дорожном строительстве. Мировой опыт свидетельствует о возможности 70...80%-ной утилизации золы и шлака, как, например, в некоторых европейских странах [1]. Однако затраты на переработку золошлаковых отходов с получением продукции и одновременной нейтрализацией отходов могут быть выше стоимости продукции.

Одним из направлений использования золошлаковых отходов является получение на их основе новых видов комплексных вяжущих, обладающих повышенной прочностью и низкой себестоимостью. Замена части цемента активной минеральной добавкой позволяет достичь значительной экономии вяжущего. Существующие способы получения комплексных вяжущих включают стадии совместного или раздельного помола цементного клинкера и минеральной добавки с последующим смешиванием. Значительные энергетические затраты на измельчение повышают себестоимость получаемого вяжущего. В этой связи разработка эффективного комплексного вяжущего с использованием золошлаковых отходов Белорусской ГРЭС (г. п. Ореховск, Витебская обл.) по ресурсосберегающей технологии является актуальной задачей исследований.

Характеристика материалов и методика проведения исследований. Разработка комплексного вяжущего выполнялась с использованием портландцемента ЦЕМ I 42,5Н ОАО «Белорусский цементный завод» и золошлаковой смеси Белорусской ГРЭС г. п. Ореховск Витебской области. Для проведения экспериментов выбран ресурсосберегающий способ подготовки золошлаковой смеси, исключая дополнительный помол. Золошлаковую смесь просеивали и использовали фракцию, прошедшую через сито № 008 (далее – зола). Торфодревесная зола Белорусской ГРЭС характеризуется следующими показателями: насыпная плотность 960 кг/м³; истинная плотность 2300 кг/м³; нормальная густота 32,5%; удельная поверхность 200 м²/кг; влажность 6%. Химический состав торфодревесной золы (мас. %) по ГОСТ 10538-87 [2] представлен в таблице 1.

Таблица 1. – Химический состав торфодревесной золы Белорусской ГРЭС (мас. %)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	П.п.п.
87,62	4,39	1,08	3,08	0,55	0,61	1,79	0,24	0,19	< 0,10	0,07

Комплексное вяжущее получали путем замены части портландцемента торфодревесной золой в количестве 10, 20 и 30% от массы вяжущего. Для определения прочности цементно-золяного камня изготавливались образцы-кубики с ребром 2 см. Прочность на сжатие цементно-золяного камня определяли в возрасте 7 и 28 суток при нормально-влажностных условиях твердения и через 24 часа после тепловлажностной обработки.

Определение прочности комплексного вяжущего проводилось по методике СТБ EN 196-1/ПР [3]. Сущность методики заключается в том, чтобы сравнить прочность при сжатии и изгибе строительных растворов, изготовленных из портландцемента (контрольный состав), с прочностью при сжатии и изгибе строительных растворов, изготовленных из портландцемента в количестве 90, 80 и 70% и золы в количестве 10, 20 и 30% от массы вяжущего. Для проведения испытаний изготавливались образцы-балочки размером 4×4×16 см, которые твердели в нормально-влажностных условиях в течение 24 часов, затем помещались в контейнер с водой, температура которой составляла 20 °С, и хранились до достижения возраста 3, 7, 28, 60 и 90 суток.

Для определения прочности бетона на основе комплексного вяжущего изготавливались образцы-кубы с гранью 10 см. Прочность определяли через 24 часа после тепловлажностной обработки при нормальном давлении в пропарочной камере КУП-1, ООО Компания «Крафт». Режим тепловлажностной обработки: 2 часа – предварительное выдерживание при температуре 15...20 °С; 3 часа – подъём до температуры 80 °С; 8 часов – изотермический прогрев при температуре 80 °С; 2 часа – снижение до температуры окружающей среды. Испытания образцов на сжатие и растяжение при изгибе осуществлялись согласно ГОСТ 10180-2012 [4] на испытательном прессе немецкого производства Testing bluhm & feuerherdt gmbh модель C089-04 с блоком управления Servotronic C104, который обеспечивает полностью автоматическое управление.

Экспериментальные исследования. Результаты исследований золоцементных вяжущих, приведенные в работах [5; 6], свидетельствуют о неоднозначном влиянии на прочность бетонов и растворов увеличения доли золы в составе золоцементных вяжущих. Отмечается, что оценка этого влияния должна осуществляться с учетом водовязущего отношения, подвижности смеси, условий твердения, сроков набора прочности, дисперсности применяемой золы. Известно [7], что тепловлажностная обработка ускоряет физико-химические процессы гидратации и структурообразования комплексных вяжущих.

На первом этапе исследований изучено влияние состава комплексного вяжущего на прочность цементно-золяного камня при разных условиях твердения: нормально-влажностных условиях (НВУ) и тепловлажностной обработке (ТВО) при температуре пропарки 80 °С. Образцы-кубики с ребром 2 см цементно-золяного камня изготавливали с водовязущим отношением 0,3; 0,4 и 0,5 и с замещением части портландцемента золой в количестве 10, 20 и 30%. Суперпластификатор Стахемент 2000М Ж30 вводился в количестве 0,6% от массы вяжущего. Составы комплексного вяжущего приведены в таблице 2.

Таблица 2. – Составы комплексного вяжущего и плотность цементно-золяного камня

Номер состава	Расход материалов, г, на 100 г вяжущего			Добавка Стахемент 2000М Ж30, % от массы вяжущего	Плотность цементно-золяного камня, г/м ³ , после твердения в условиях	
	цемент	зола	вода		ТВО	НВУ
1	100	–	50	–	1710	1550
2	90	10	50	–	1720	1500
3	80	20	50	–	1710	1490
4	70	30	50	–	1660	1460
5	100	–	40	–	1900	1690
6	90	10	40	–	1890	1660
7	80	20	40	–	1850	1630
8	70	30	40	–	1830	1570
9	100	–	30	–	2090	2030
10	90	10	30	–	2060	2030
11	80	20	30	–	2010	1950
12	70	30	30	–	1950	1880
13	100	–	30	0,6	2030	–
14	90	10	30	0,6	1990	–
15	80	20	30	0,6	1940	–
16	70	30	30	0,6	1920	–

Результаты определения прочности цементно-золяного камня после тепловлажностной обработки представлены на рисунке 1.

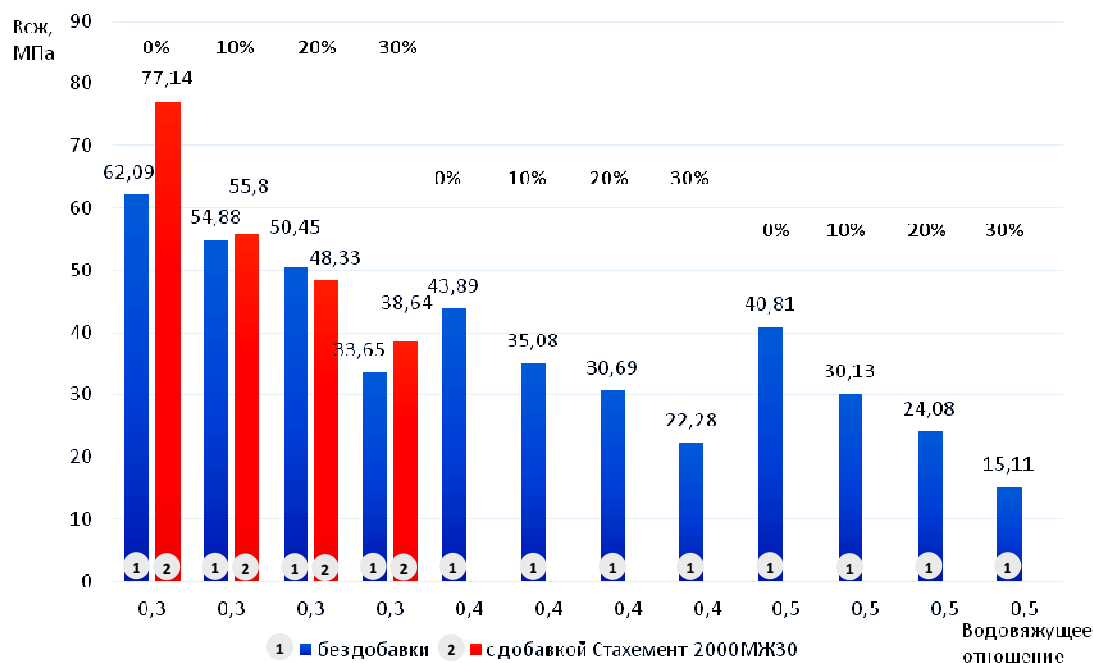


Рисунок 1. – Влияние водовязущего отношения и доли золы в составе комплексного вяжущего на прочность цементно-зольного камня после тепловлажностной обработки

Экспериментально установлено, что увеличение процента замещения цемента золой при постоянном водовязущем отношении снижает прочность цементно-зольного камня. При водовязущем отношении 0,4 прочность при доле золы 10, 20, 30% соответственно снизилась на 20, 30, 49% по сравнению с контрольным образцом без золы. Водовязущее отношение также влияет на прочность образцов. При 10% золы в составе комплексного вяжущего прочность цементно-зольного камня уменьшилась на 11, 20, 26% соответственно при водовязущем отношении 0,3; 0,4 и 0,5. Введение суперпластификатора в цементно-зольное тесто улучшило удобоукладываемость, но при этом не оказало значительного влияния на прочность. Изменение прочности на сжатие цементно-зольного камня при разной дозировке золы и водовязущем отношении в возрасте 7 и 28 суток при твердении в нормально-влажностных условиях представлено на рисунке 2.

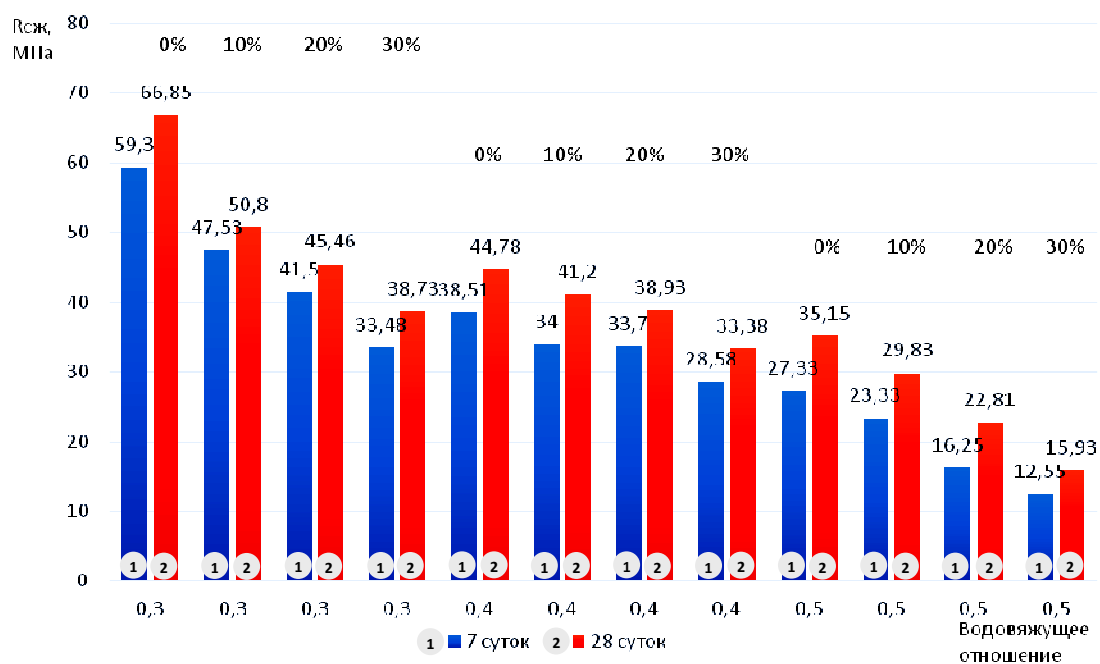


Рисунок 2. – Влияние водовязущего отношения и доли золы в составе комплексного вяжущего на прочность цементно-зольного камня при твердении в нормально-влажностных условиях

Полученные результаты показали, что при увеличении процента замещения портландцемента золой прочность на сжатие цементно-золяного камня при твердении в нормально-влажностных условиях также снижается. Установлено, что при водовяжущем отношении 0,3 прочность цементно-золяного камня при доле золы 10, 20, 30% соответственно снизилась на 24, 31, 42% по сравнению с контрольным образцом без золы. При 20% золы в составе комплексного вяжущего прочность цементно-золяного камня уменьшилась на 31, 13 и 35% соответственно при водовяжущем отношении 0,3; 0,4 и 0,5.

Наибольший эффект набора прочности отмечен при использовании тепловлажностной обработки для модифицированного цементно-золяного камня с водовяжущим отношением 0,3. В работе [7] такой эффект объясняется тем, что при пропаривании большее количество продуктов гидратации вступает в реакцию с золой.

В качестве критерия оценки гидравлической активности применяемой добавки в составе комплексного вяжущего предложено [5] использовать коэффициент эффективности, представляющий собой обратную величину процентного снижения прочности по отношению к контрольному бездобавочному составу на 1% вводимой добавки. Коэффициент эффективности добавки определялся по формуле:

$$K_{\text{эф}} = \frac{\% \text{ содержания добавки}}{(R_k - R_d) \cdot 100 / R_k},$$

где R_k – прочность контрольного состава, МПа; R_d – прочность состава с добавкой, МПа.

Результаты расчетов коэффициента эффективности приведены в таблице 3.

Таблица 3. – Коэффициент эффективности золы в составе комплексного вяжущего

Номер состава	Соотношение компонентов цемент:зола, %	Водовяжущее отношение, В/В	Коэффициент эффективности $K_{\text{эф}}$ при условиях твердения	
			ТВО	НВУ
1	100:0	0,5	контрольный	контрольный
2	90:10	0,5	0,382	0,417
3	80:20	0,5	0,488	0,625
4	70:30	0,5	0,476	0,713
5	100:0	0,4	контрольный	контрольный
6	90:10	0,4	0,498	1,252
7	80:20	0,4	0,665	1,531
8	70:30	0,4	0,609	1,178
9	100:0	0,3	контрольный	контрольный
10	90:10	0,3	0,861	0,660
11	80:20	0,3	1,067	0,541
12	70:30	0,3	0,655	0,549
13	100:0	0,3	контрольный	–
14	90:10	0,3	0,607	–
15	80:20	0,3	0,899	–
16	70:30	0,3	1,010	–

Проведенные испытания показали, что наиболее эффективной является дозировка золы в количестве 20% без суперпластификатора и в количестве 30% с добавкой суперпластификатора при водовяжущем отношении 0,3 при тепловлажностной обработке ($K_{\text{эф}} = 1,067$ и $K_{\text{эф}} = 1,010$ соответственно), а также дозировка золы в количестве 10, 20, 30% при водовяжущем отношении 0,4 при твердении в нормально-влажностных условиях ($K_{\text{эф}} = 1,178 \dots 1,531$).

Зависимость прочности комплексного вяжущего от продолжительности твердения (кинетика набора прочности) определялась по методике СТБ EN 196-1/ПР [3] по показателям прочности на растяжение при изгибе и прочности на сжатие в возрасте 3, 7, 28 суток, а также в возрасте 60 и 90 суток. Образцы-балочки размером 40×40×160 мм изготавливались из растворных смесей на основе комплексного вяжущего. Результаты изучения кинетики набора прочности комплексного вяжущего представлены на рисунках 3 и 4.

Кинетика набора прочности комплексного вяжущего по сравнению с контрольными образцами на основе портландцемента существенно изменяется. Показано [8], что кислая зола отличается поздним началом пуццолановой реакции (в среднем в 7-суточном возрасте) и медленным ее протеканием в течение первого месяца твердения. В то же время основная часть пуццолановой реакции приходится на воз-

раст 30...90 дней, большая интенсивность твердения бетона с золой сохраняется при его достаточной влажности и в более поздние сроки. Соответственно, и рост прочности цементно-золяного камня в поздние сроки (до 3...6 месяцев и даже до 1 года) протекает более активно, чем у бездобавочных образцов [8].

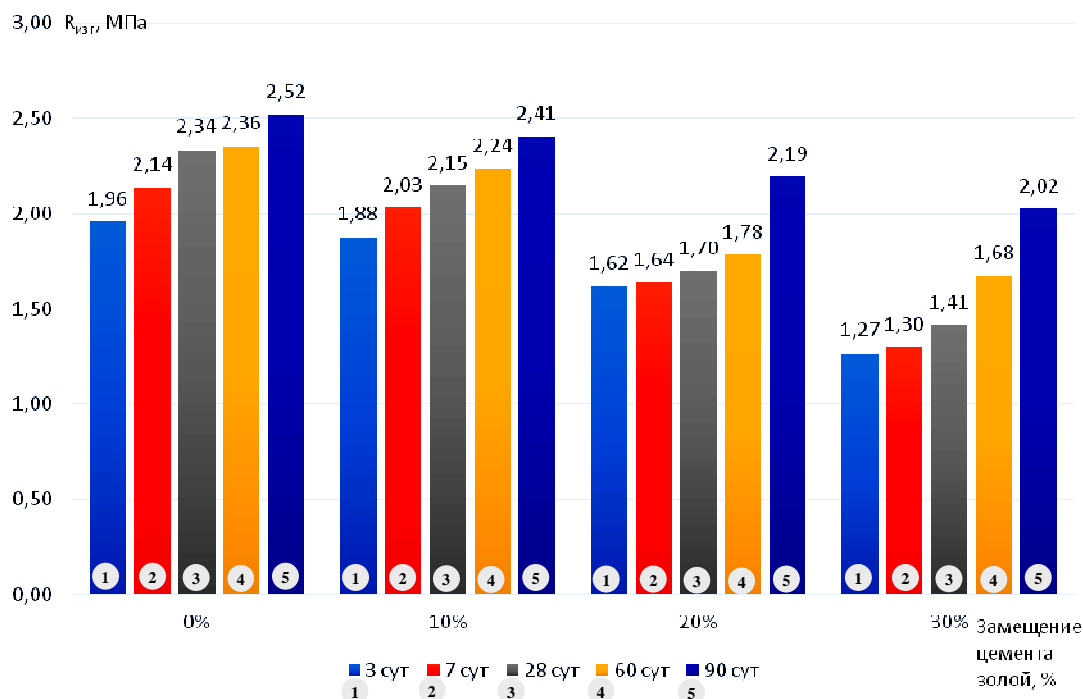


Рисунок 3. – Прочность комплексного вяжущего на растяжение при изгибе в возрасте 3, 7, 28, 60 и 90 суток

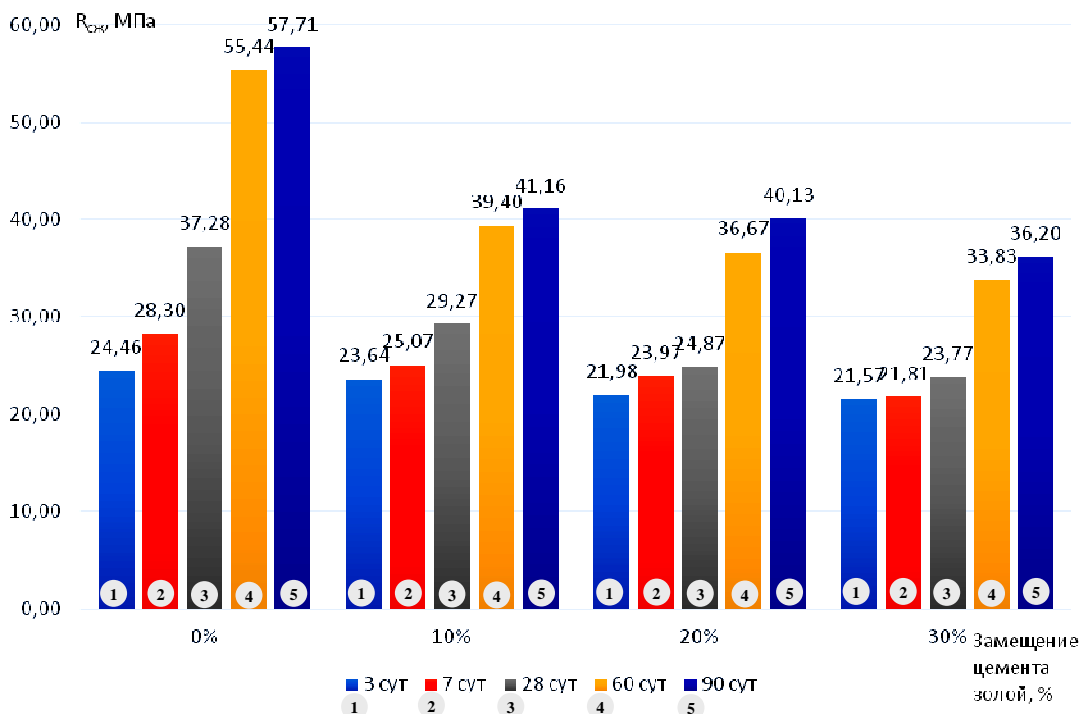


Рисунок 4. – Прочность комплексного вяжущего на сжатие в возрасте 3, 7, 28, 60 и 90 суток

Полученные результаты указывают на аналогичный эффект при использовании торфодревесной золы в составе комплексного вяжущего. Прочность на сжатие в возрасте 3 суток (см. рисунок 4) уменьшилась на 3, 10, 12% при количестве золы в составе комплексного вяжущего соответственно 10, 20, 30%. Прочность на сжатие в возрасте 60 суток для состава № 2 превышает прочность контрольного образца в возрасте 28 суток на 6%. В возрасте 90 суток прочность на сжатие образцов превышает прочность кон-

трольного образца в возрасте 28 суток на 10 и 8% соответственно при содержании золы 10 и 20% в составе комплексного вяжущего. При содержании золы в количестве 30% активность вяжущего снижается во все исследуемые сроки твердения. В возрасте 90 суток составляет 97% от прочности контрольного образца в возрасте 28 суток.

Оценка кинетики набора прочности комплексного вяжущего показывает, что эффективность комплексного вяжущего обеспечивается при количестве золы не более 20% от массы вяжущего.

Потенциал золы как активного компонента бетонных смесей может быть реализован при снижении водовяжущего отношения и сохранении заданной подвижности за счет пластификации бетонных смесей добавками-суперпластификаторами. Для изучения влияния комплексного вяжущего на прочностные свойства бетонов в качестве контрольного принят состав на портландцементе (состав 1, таблица 4). Составы исследуемых бетонных смесей и бетонов включали комплексное вяжущее с добавкой золы в количестве 10% от массы вяжущего (состав 2, таблица 4), комплексное вяжущее и добавку-суперпластификатор Стахемент 2000М Ж30 в количестве 0,2% от массы вяжущего с водовяжущим отношением В/В = 0,41 (состав 3, таблица 4) и В/В = 0,37 (состав 4, таблица 4).

Таблица 4. – Составы бетонных смесей

Номер состава	Расход материалов					
	в килограммах на 1 м ³ бетона					% от массы вяжущего
	цемент (Ц)	зола (З)	песок (П)	щебень (Щ)	вода (В)	суперпластификатор Стахемент 2000М Ж30 (Д)
1	500	–	530	1070	250	–
2	450	50	510	1070	250	–
3	450	50	600	1100	200	0,2
4	450	50	600	1155	185	0,2

Результаты определения подвижности бетонных смесей и прочности бетона приведены в таблице 5. Испытания проводились через 24 часа после тепловлажностной обработки.

Таблица 5. – Влияние комплексного вяжущего на подвижность бетонной смеси и прочность бетона

Номер состава	Водовяжущее отношение (В/В)	Плотность, кг/м ³		Подвижность		Прочность на сжатие, R _{сж} , МПа	
		расчетная	фактическая	осадка конуса (ОК), см	марка по подвижности	через 24 ч после ТВО	через 28 сут после ТВО
1	0,5	2350	2370	7,5	П2	38,06	42,14
2	0,5	2330	2373	9	П2	33,10	46,71
3	0,4	2400	2477	25	П5	43,75	50,32
4	0,37	2440	2472	6,5	П2	46,44	51,16

Анализ полученных результатов позволил установить, что замещение портландцемента золой в составе комплексного вяжущего в количестве 10% (состав 2) приводит к снижению прочности бетона на сжатие на 13% по сравнению с прочностью бетона контрольного состава, при этом подвижность бетонной смеси с комплексным вяжущим незначительно увеличилась. Пластифицирующий эффект золы в сочетании с пластифицирующим эффектом Стахемент 2000М Ж30 позволил повысить подвижность бетонной смеси с марки П2 до П5 и при этом снизить водовяжущее отношение с 0,5 до 0,4 (состав 3).

Пластифицирующие свойства золы в работе [9] связывают с шарообразной формой и гладкой поверхностью зерен золы. Наличие сферических частиц с гладкой поверхностью способствует снижению внутреннего трения цементного геля. Вместе с тем спекшиеся агрегированные частицы золы имеют сферические поры, заполненные жидкой фазой, что препятствует сближению частиц и удлиняет период формирования коагуляционной структуры.

Состав 4 бетонной смеси имеет подвижность одной марки с бетонной смесью контрольного состава. Введение суперпластификатора Стахемент 2000М Ж30 позволило достигнуть равной подвижности с контрольным составом при снижении водоцементного отношения с 0,5 до 0,37. Прочность бетона на сжатие по отношению к прочности бетона контрольного состава увеличилась на 22%.

Таким образом, выполненное исследование и полученные результаты позволяют сделать следующие **выводы**:

1) установлено, что прочность цементно-золяного камня уменьшается до 49% при увеличении доли золы в составе комплексного вяжущего до 30%. Определено, что при уменьшении водовязущего отношения эффект снижения прочности становится менее значительным. Тепловлажностная обработка способствует увеличению прочности цементно-золяного камня, что свидетельствует о более интенсивном протекании реакции взаимодействия продуктов гидратации с золой;

2) кинетика набора прочности комплексного вяжущего указывает на замедление процессов структурообразования в течение 28 суток твердения. В возрасте 60 и 90 суток прочность комплексного вяжущего превышает прочность портландцемента в возрасте 28 суток до 10%. В составе комплексного вяжущего эффективным является количество золы, не превышающее 20% от массы вяжущего, так как при больших значениях наблюдается существенное замедление набора прочности;

3) установлено, что бетонная смесь на основе комплексного вяжущего характеризуется более высоким значением подвижности по осадке конуса. Сложение пластифицирующего эффекта комплексного вяжущего с пластифицирующим эффектом добавки Стахемент 2000М Ж30 позволило достигнуть увеличения марки по подвижности с П2 до П5 при снижении водопотребности бетонной смеси на 20%;

4) применение комплексного вяжущего с количеством золы 10% от массы вяжущего позволило достичь увеличения прочности бетона на сжатие на 22% при условии применения тепловлажностной обработки и суперпластификатора Стахемент 2000М Ж30 при снижении водовязущего отношения и получении равноподвижных бетонных смесей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Парфенова, Л.М. Обзор зарубежных технологий утилизации золошлаковых отходов теплоэлектростанций / Л.М. Парфенова, М.Н. Высоцкая // Геодезия, картография, кадастр, ГИС-проблемы и перспективы развития : материалы междунар. науч.- практ. конф., Новополоцк, 9–10 окт. 2016 г. : в 2 ч. / Полоц. гос. ун-т. Новополоцк : ПГУ, 2016. – Ч. 2. – С. 138–143.
2. Топливо твердое. Методы определения химического состава золы : ГОСТ 10538-87. – Введ. 30.06.87. – М. : Изд-во стандартов, 1987. – 14 с.
3. Методы испытаний цемента. Ч. 1. Определение прочности : СТБ EN 196-1/ПР. – Введ. 01.01.17. – Минск : Минстройархитектуры Респ. Беларусь, 1998. – 11 с.
4. Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам : ГОСТ 10180-2012. – М. : Гос. стандарт России : Изд-во стандартов, 2013. – 36 с.
5. Кучеров, Д.Е. Композиционные вяжущие с минеральными добавками различного генезиса и бетоны на их основе : дис. канд. техн. наук : 05.23.05 / Д.Е. Кучеров. – Белгород, 2011.
6. Курочка, П.Н. Бетоны на комплексном вяжущем и мелком песке / П.Н. Курочка, А.В. Гаврилов // Инж. Вестник Дона. – Ростов н/Д, 2013. – 13 с.
7. Строителева, Е.А. Модификация структуры цементных бетонов наполнителем из золы-уноса ТЭС Дальнего Востока : дис. канд. техн. наук : 05.23.05 / Е.А. Строителева. – Хабаровск, 2006. – 162 с.
8. Эффекты от минеральных добавок в бетоне [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.pol-beton.ru/effekti.html>. – Дата доступа: 01.02.2018.
9. Юхневский, П.И. Влияние химической природы добавок на свойства бетонов : дис. канд. техн. наук / П.И. Юхневский. – Минск : БНТУ, 2013. – 310 с.

Поступила 04.06.2018

THE COMPLEX BINDER BASED ON PORTLANDCEMENT AND ASH AND SLAG WASTES OF THE THERMAL POWER PLANTS

L. PARFENOVA; M. VYSOTSKAYA; PAULO A.L. FERNANDES

The article presents the results of studies of the strength of cement-ash stone, mortar and concrete on a complex binder containing ash and slag wastes. The strength kinetics of the complex binder, the influence of the water-binding ratio, the hardening conditions on the strength and density of the cement-ash stone have been established. It is determined that ash and slag wastes reduce the level of activity of complex binder in the early stages of hardening. The greatest effect of strength was noted with the use of heat and moisture treatment for modified cement-ash stone with a water-binding ratio of 0.3. It is shown that at the age of 60 days the compressive strength of a mortar based on a complex binder exceeds the strength of a mortar based on Portland cement at the age of 28 days by 6%, at the age of 90 days by 10%. The expediency of using the complex binder and plasticizing additive Stahement 2000M G30 in concrete is shown.

Keywords: ash and slag wastes, complex binder, cement-ash stone, strength, heat and moisture treatment.