

ПОВЫШЕНИЕ АКТИВНОСТИ ЗОЛ И ЦЕМЕНТОВ АКТИВАЦИЕЙ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Самченко С.В., Хохлов Д.С., Марков Н.Д.

Проведены исследования по повышению активности зол и цементов путем их отдельной или совместной активации в водной среде непосредственно перед приготовлением бетона на строительной площадке. Активация осуществлялась в аппаратах, где обрабатываемая среда подвергалась гидродинамическому и кавитационному воздействию. Совместная активация зол с цементом обеспечивает более высокую гомогенизацию смеси, дает значительную экономию затрат, т.к. не требует дополнительного оборудования для отдельной активации материалов. Установлено, что совместная активация цемента и золы значительно повышает прочность образцов из цементного камня и бетона. Цементный камень, полученный на основе совместно активированных золы и цемента, обладает повышенной ранней прочностью за счет повышения пуццолановой активности зол и интенсивной гидратации клинкерных минералов, а позднее – за счет активного участия золы в формировании структуры цементного камня.

Ключевые слова: зола, пуццолановая активность, гидратация, гидродинамическая активация.

Введение. В условиях научно-технического прогресса, связанного с развитием новых технологий во всех отраслях промышленности окружающая среда становится одной из самых приоритетных и актуальных проблем современности. Ежегодно при современном уровне производства из недр извлекается 100 млрд тонн различных горных пород [1]. При этом в геометрической прогрессии увеличивается и количество образующихся отходов [2]. Цементная промышленность является одной из немногих отраслей, которые способны утилизировать эти отходы, как при производстве цементного клинкера, так и цементов, и бетонов [3-7]. В последние годы накоплен большой положительный опыт применения отвалных золошлаковых смесей [8-11]. Тем не менее, объем использования зол и шлаков в стройиндустрии остается незначительным – около 5...8 % ежегодного их выхода. Это предопределяет необходимость эффективного использования их в строительстве, что требует разработки новых способов и приемов повышения

качества золосодержащих цементов и бетонов на их основе.

Целью данного исследования является снижение негативной нагрузки на окружающую среду посредством для эффективного использования золошлаковых отходов при получении цементов и бетонов на их основе за счет активации золы.

Материалы и методы. Исследования проводились в трех направлениях 1) активация зол в водной среде; 2) изучение пуццоланической активности зол; 3) влияние активированных зол на свойства бетонной смеси и прочность бетонных образцов.

Для исследования были использованы зола и цемент. Были проведены опыты по повышению активности зол и цементов путём их отдельной или совместной активации в водной среде непосредственно перед приготовлением бетона на строительной площадке или заводе железобетонных изделий. Активация их осуществлялась в аппаратах, в которых обрабатываемая среда подвергалась воздействию больших напряжений

сдвига, гидравлическим ударам, кавитации, пульсации в широком диапазоне частот.

Для изготовления бетонных образцов использовались: портландцемент; песок с $M_{кр}=2,7$; гранитный щебень фракции 5-20 мм, прочностью 1200 МПа; суперпластификатор С-3.

Пуццоланическая активность золы изучалась методом адсорбции гидроксида кальция из насыщенного водного раствора в течение 30 дней. Свойства бетонной смеси и прочность бетонных образцов определялись согласно национальным стандартам [12,13]. Для изучения гидратации и формирования структуры цементного камня использовались дифференциально термический анализ, рентгенофазовый анализ и сканирующая электронная микроскопия.

Активация зол в водной среде.

Получение цемента на основе крупнодисперсной золы возможно при смешивании предварительно измельченной золы с портландцементом или совместным помолом золы, клинкера и гипса. Большинство исследователей рекомендует совместный помол золы, клинкера и гипса, т.к. при этом в золе сохраняется больше мелких сферических частиц, улучшается их однородность и другие качества [7]. Однако, сухой помол золы технически сложен. Отвальные золы имеют влажность до 20...30%, поэтому более целесообразным является их мокрый помол. При использовании крупнодисперсных зол можно рекомендовать либо их предварительное измельчение в водной среде перед введением в бетоносмесительный узел, либо совместную активацию с цементом. Последний способ лучше, он обеспечивает более высокую гомогенизацию смеси, дает значительную экономию затрат, т.к. не требует дополнительного оборудования для раздельной активации материалов.

Считается общепризнанным, что с повышением дисперсности улучшается качество зол [7]. Однако мелкодисперсные золы создают в цементном камне большое число сферических пор на ранних стадиях твердения. Поэтому, хотя в поздние сроки твердения цементы с тонкодисперсной золой и превышают прочность цементов с грубодисперсной золой, но в начальный период гидратации могут показывать меньшую прочность. В начальные сроки твердения неактивированная зола практически инертна и прочность цементного камня с золой на 20-50% ниже прочности образцов из цементного камня без золы. С течением времени зола начинает принимать участие в формировании структуры цементного камня и разрыв в прочности в возрасте 90 сут сокращается, а в возрасте 180-365 сут прочности образцов полностью выравниваются (рис.1). Поэтому более эффективное использование тонкодисперсных зол требует разработки мероприятий по повышению ранней прочном образцов.

Эта задача, на наш взгляд, может решаться путём ускорения твердения клинкерных минералов смешанных цементов, а также повышением активности зол.

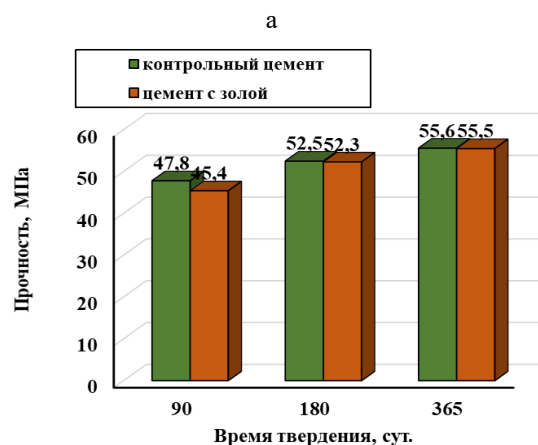
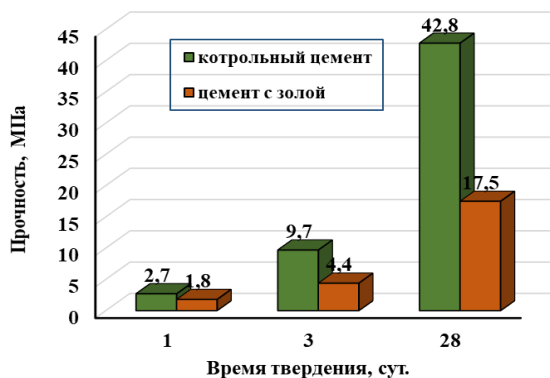


Рисунок 1 - Прочность образцов на основе цемента (85%) и не активированной золы (15%).

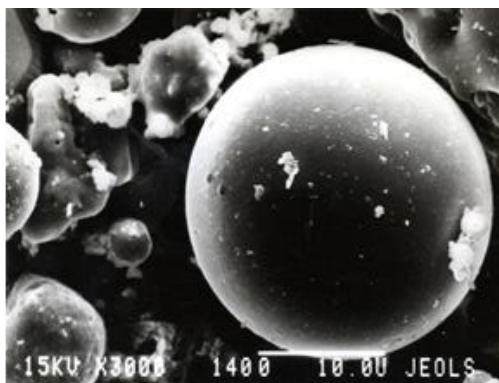
а – в начальные сроки твердения, б – в поздние сроки твердения

При активации золы в водной среде при гидродинамическом и кавитационном воздействии повышается дисперсность частиц (табл.1), увеличивается их удельная поверхность.

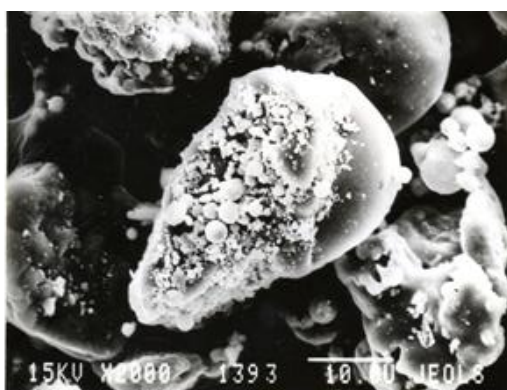
Повышение дисперсности золы в результате активации в водной среде обусловлено раскалыванием крупных частиц золы размером 50-100 мкм, деформацией и разрушением поверхностного остеклованного слоя, который у крупных частиц может достигать толщины 40 мкм. Как видно из данных табл.1 высвобождается много мелких шаровидных частиц размером 1-5 мкм. Частицы золы имеют большое количество дефектов структуры (рис.2), что в значительной степени повышает пуццолановую реакцию золы.

Таблица 1 - Изменение гранулометрического состава золы при активации

№, № п/п	Время обработки, мин	Содержание частиц, масс. % размером, мкм				
		0 – 10	10 – 20	20 – 40	40 – 80	> 80
1.	Без обработки	5,2	8,6	7,0	35,2	44,0
2.	3 мин	10,5	13,3	9,1	38,1	29,0
3.	10 мин	14,3	16,7	8,9	44,1	16,0



а



б

Рисунок 2 - Микроструктура частиц золы
а – без активации, б – после активации в водной среде
в течение 10 мин.

Пуццоланическая активность золы.

Результаты показали, что в течение 30 дней активированная зола абсорбирует гидроксида кальция 125 мг/г, а не активированная 95 мг/г (рис.3).

Таблица 2 - Изменение химического состава золы при обработке

№	Вид золы	Химический состав, масс.%								
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	п.п.п.	Σ
1	Исходная	41,42	17,70	5,37	3,18	1,45	1,20	0,44	29,14	99,90
2	Активированная	42,66	14,25	3,28	2,88	1,02	1,19	0,29	34,38	99,95

Среди различных минеральных фаз в составе золы согласно рентгенофазового анализа в составе золы содержатся, в основном, алюмосиликатное стекло, муллит (3Al₂O₃·2SiO₂), и небольшое количество кремнезема и гематита. Алюмосиликатное стекло обладает определенной активностью, а остальные составляющие являются инертными. Мелкие шаровидные частицы золы, состоящие из алюмосиликатного стекла, более активно абсорбируют и вступают в реакцию с гидроксидом кальция. Из продуктов пуццолановой реакции первыми образуются гидросульфалюминаты кальция, а вслед за ними гидроалюминаты и гидросиликаты кальция.

Влияние активированных зол на свойства бетонной смеси и прочность бетонных образцов

Исследования пластической прочности цементного теста показали, что в результате замены 15 мас.% цемента неактивированной золой с удельной поверхностью S_{уд} = 280,0 м²/кг замедляется рост пластической прочности цементно-зольной смеси от-

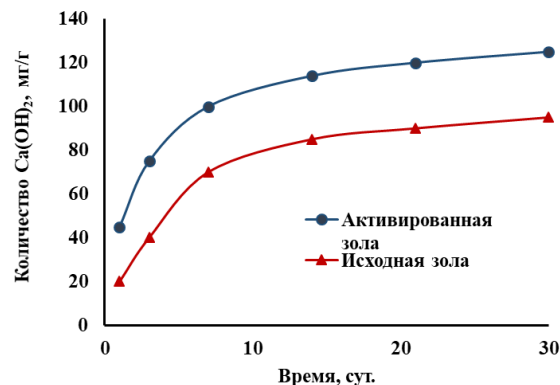


Рисунок 3 - Адсорбция Ca(OH)₂ во времени

Пуццолановая реакция золы начинается с адсорбции на поверхности частиц золы гидроксида кальция. В первые сутки на частицах золы образуется аморфная хлопьевидная оболочка из Ca(OH)₂ толщиной до 3 мкм. Между этой плёнкой и поверхностью частицы золы остается прослойка воды. При благоприятных условиях этот водный слой может являться проводником ионов кальция, под действием которых развивается постепенная эрозия (разрушение) поверхности частиц золы. Прослойка воды заполняется продуктами взаимодействия ионов Ca²⁺, диффундирующими через этот слой воды, и растворимыми компонентами стекловидной фазы золы, которая может поставлять в водный слой ионы Al³⁺, Fe²⁺, Mg²⁺. На это указывает изменение химического состава золы, обработанной в водной среде в течение 5 мин (табл. 2).

носительно бездобавочной смеси. Пластическая прочность цементно-зольного теста на основе совместно активированных цемента и золы в течение первых 3 час твердения несколько меньше, чем у цементно-зольной смеси с 15 мас.% неактивированной золы. Это связано с разрушением в процессе обработки в аппарате крупных частиц золы губчатого строения, впитывающих большое количество воды и, тем самым, повышающих водопотребность смеси. Благодаря появлению частиц правильной шарообразной формы и осаждению на них аморфного гидроксида кальция уменьшается внутреннее трение смеси и её водопотребность. Об изменении водоудерживающей способности золы в процессе её активации свидетельствует и увеличение коэффициента полного водоотделения с 6% до 18% обработанной в течение 10 мин зольной суспензии при В/Т = 1.

После 3 час твердения рост пластической прочности активированных цементно-зольных образцов происходит более интенсивно, чем у исходных

образцов и пропорционален времени активации. Активация цементно-золяного теста приводит к повышению удельной поверхности компонентов, появлению большого количества дефектов структуры цементных и золяных частиц, увеличению числа микродисперсных гидратных новообразований, обладающих хорошо развитой поверхностью и являющихся зародышами и подложками кристаллизации. Всё это ускоряет образование гидросиликатов кальция и других продуктов гидратации цемента, увеличивает число коагуляционных и адгезионных контактов и ведет к повышению пластической прочности твердеющего теста.

При введении зол различной степени активации в бетонную смесь наблюдается улучшение её удобоукладываемости и повышение прочности образцов при сжатии. Мелкодисперсные сферические частицы золы вследствие их довольно гладкой текстуры оказывают заметное пластифицирующее воздействие на бетонную смесь и увеличивают её осадку конуса.

При использовании крупнодисперсных зол можно рекомендовать либо их предварительное измельчение в водной среде перед введением в бетоносмесительный узел, либо совместную активацию с цементом. Совместная активация зол с цементом обеспечивает более высокую гомогенизацию смеси, дает значительную экономию затрат, т.к. не требует

дополнительного оборудования для раздельной активации материалов.

Исследования влияния активированной цементно-золяной смеси (ЦЗС) на основные свойства цементных систем (OK – осадка стандартного конуса бетонной смеси, $V_{вв}$ – объем вовлеченного в бетонную смесь воздуха, W – относительная водопотребность бетонных смесей, R_{28} – прочность бетона на сжатие в возрасте 28 суток нормального твердения, R – относительная прочность бетона) проводились на равноподвижных бетонных смесях и бетонах с расходом портландцемента от 300 до 500 кг/м³. В качестве контрольных, использовались составы без цементно-золяной смеси, но содержащие суперпластификатор С-3 в количестве 0,5-0,6 % массы цемента. Соотношение между цементом и активированной цементно-золяной смесью равнялось 50/50.

Подвижность бетонных смесей определялась по осадке стандартного конуса (ОК), водопотребность по водовяжущему отношению $V/(Ц+ЦЗС)$, необходимому для достижения заданной подвижности смеси, а воздухововлечение компрессионным методом по ГОСТ 10181. Прочность бетонов определялась по ГОСТ 10180 испытанием контрольных образцов-кубов размерами 100×100×100 мм, твердевших 28 суток в нормальных условиях. Составы и свойства бетонных смесей, а также прочность бетонов приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Свойства бетонных смесей и прочность бетонов

Расход цемента, кг/м ³	Вид цементной смеси	Свойства бетонных смесей				Прочность бетона	
		ОК, см	$V_{вв}$, %	водопотребность		R_{28} , МПа	R , %
				$V/(Ц+ЦЗС)$	W , %		
300-310	контрольная	20	1,8	0,58	100	25,3	100
	с золой	22	2,2	0,45	78	50,6	200
350-360	контрольная	20	2,0	0,51	100	34,3	100
	с золой	22	2,0	0,42	82	61,9	178
400-410	контрольная	20	2,2	0,44	100	41,5	100
	с золой	22	2,0	0,38	86	65,0	156
450-460	контрольная	21	2,0	0,40	100	52,0	100
	с золой	22	2,2	0,30	75	84,2	162
490-500	контрольная	22	2,0	0,36	100	63,9	100
	с золой	23	2,2	0,28	78	98,5	154

Проведенные испытания показывают, что совместная активация цемента и золы значительно повышает прочность образцов из цементного камня и бетона. Это обусловлено тем, что цементный камень, полученный на основе совместно активированных золы и цемента, обладает повышенной ранней прочностью за счет повышения пуццолановой активности зол и интенсивной гидратации клинкерных минералов, а поздней – за счет активного участия золы в формировании структуры цементного камня. Прирост прочности бетонных образцов на основе активированного цементно-золяного теста относительно бетонных образцов такого же состава на основе обычного цемента, составляет на 3 сут – 200...230 %, на 7 сут – 170...180 % и на 28 сут твердения – 50...60 %.

Заключение. Эффективная активация золы может осуществляться в аппаратах, где обрабатываемая среда подвергается гидродинамическому и кавитационному

воздействию. При использовании крупнодисперсных зол можно рекомендовать их предварительное измельчение в водной среде перед введением в бетоносмесительный узел, либо совместную активацию с цементом. Совместная активация зол с цементом обеспечивает более высокую гомогенизацию смеси, а цементный камень, полученный на основе совместно активированных золы и цемента, обладает повышенной ранней прочностью за счет повышения пуццолановой активности зол и интенсивной гидратации клинкерных минералов, а поздней – за счет активного участия золы в формировании структуры цементного камня. Совместная активация цемента и золы значительно повышает прочность образцов из цементного камня и бетона. Полученные результаты позволяют более эффективно использовать золошлаковые отходы при получении цемента и бетонов на их основе, что приведет к снижению негативной нагрузки на окружающую среду.

Литература:

1. Тихонов Е.Г., Чулков В.О., Буряк П.В., Банников И.С. Источники и интенсивность образования отходов и вторичных ресурсов в России. Часть 1 // В сборнике статей и материалов VI Международная научно-практическая конференция. 2016. Р. 237-246.
2. Тихонов Е.Г., Чулков В.О., Буряк П.В., Банников И.С. Источники и интенсивность образования отходов и вторичных ресурсов в России. Часть 2 // В сборнике статей и материалов VI Международная научно-практическая конференция. 2016. Р. 246-254.
3. Зенков И.В., Нефедов Б.Н., Барадудин И.М., Кирюшина Е.В., Вокин В.Н. Анализ тенденции использования золы и шлака в Красноярском крае // Экология и промышленность России. 2015. № 2. С. 29-33.
4. Скороход М.А., Потапова Е.Н. Перспективы внедрения наилучших имеющихся технологий и перехода на комплексные экологические разрешения на производство цемента // Цемент и его применение. 2015. № 5. С. 22-26.
5. Сафаров К.Б. Использование реактивных агрегатов для производства бетона, стойкого к агрессивным средам // Строительные материалы. 2015. № 7. С. 17-20.
6. Кривобородов Ю.Р., Бурлов А.Ю., Бурлов И.Ю. Применение вторичных ресурсов для получения цементов // Строительные материалы. 2009. № 2. С. 44-45.
7. Сулименко Л.М., Кривобородов Ю.Р., Плотников В.В., Шалуненко Н.И. Механоактивация вяжущих композиций на основе техногенных продуктов // Известия высших учебных заведений. Строительство. 1998. № 10 (478). С. 51-56
8. Bakhrahk, A., Solodov, A., Larsen, O., Naruts, V., Aleksandrova, O., Bulgakov, B. SCC with high volume of fly ash content // MATEC Web of Conferences, 106, № 03016, (2017). DOI: 10.1051/mateconf/201710603016
9. Smolenskiy O.V. The use of ashes ablation of thermoelectric power station in the production of construction materials// Technology of concrete. 2012. V. 1-2 (66-67). P. 10-11.
10. Белякова Е.А., Москвин Р.Н., Юрова В.С. Эффективность использования отходов ТЭЦ // Образование и наука в современном мире. Инновации. 2018. (14). Р. 181-188.
11. Белякова Е.А., Москвин Р.Н., Белякова В.С. Золошлаковые отходы ТЭЦ и перспективы их утилизации//Образование и наука в современном мире. Инновации. 2016. -№ 5. -С. 151-157
12. ГОСТ 10181-2014 Бетонные смеси. Методы испытания.
13. ГОСТ 10180-2012 Бетоны. Методы определения прочности с использованием эталонных образцов

References:

1. Tikhonov E.G., Chulkov V.O., Buryak P.V., Bannikov I.S. Sources and intensity of formation of waste and secondary resources in Russia. Part 1// In collection of papers and materials VI International Scientific and Practical Conference. 2016. P. 237-246. (in Russia)
2. Tikhonov E.G., Chulkov V.O., Buryak P.V., Bannikov I.S. Sources and intensity of formation of waste and secondary resources in Russia. Part 2// In collection of papers and materials VI International Scientific and Practical Conference. 2016. P. 246-254. (in Russia)
3. Zenkov I.V., Nefedov B.N., Baradudin I.M., Kiryushina E.V., Vokin V.N. Analysis of the trend of using ash and slag in Krasnoyarsk region//Ecology and Industry of Russia. 2015. (2). P. 29-33. (in Russia)
4. Skorokhod M.A., Potapova E.N. Prospects for the introduction of the best available technologies and the transition to integrated environmental permits for the production of cement //Cement and its application. 2015. (5). P. 22-26. (in Russia)
5. Safarov K.B. The Use of Reactive Aggregates for Producing Concretes Resistant to Aggressive Media// Building materials. 2015. (7). P. 17-20. (in Russia)
6. Krivoborodov Yu.R., Burlov A.Yu., Burlov I.Yu. Application of secondary resources for the production of cements // Building materials. 2009. № 2. P. 44-45.
7. Sulimenko LM, Krivoborodov Yu.R., Plotnikov VV, Shalunenko N.I. Mechanoactivation of astringent compositions based on technogenic products // Proceedings of the higher educational institutions. Building. 1998. № 10 (478). Pp. 51-56
8. Bakhrahk, A., Solodov, A., Larsen, O., Naruts, V., Aleksandrova, O., Bulgakov, B. SCC with high volume of fly ash content // MATEC Web of Conferences, 106, № 03016, (2017). DOI: 10.1051/mateconf/201710603016
9. Smolenskiy O.V. The use of ashes ablation of thermoelectric power station in the production of construction materials// Technology of concrete. 2012. V. 1-2 (66-67). P. 10-11. (in Russia)
10. Belyakova E.A., Moskvina R.N., Yurova V.S. Efficiency of waste management of CHP// Education and science in the modern world. Innovation. 2018. (14). P. 181-188. (in Russia)
11. Belyakova E.A., Moskvina R.N., Belyakova V.S. Ash and slag wastes of CHP, and prospects for their utilization// Education and science in the modern world. Innovation 2016. (5). P. 151-157 (in Russia)
12. GOST 10181-2014 Concrete mixtures. Methods of testing
13. GOST 10180-2012 Concretes. Methods for strength determination using reference specimens