

УДК 691.33

DOI: 10.31675/1607-1859-2019-21-1-150-158

А.Ф. КОСАЧ¹, М.А. РАЩУПКИНА², И.Н. КУЗНЕЦОВА¹, М.А. ДАРУЛИС¹,
¹Югорский государственный университет,
²Сибирский государственный автомобильно-дорожный университет

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА ОСНОВЕ ЗОЛЫ ГИДРОУДАЛЕНИЯ НА СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

Цель исследования заключается в получении цементного камня с высокими физико-механическими показателями за счет применения активированного ультрадисперсного наполнителя, полученного на основе золы гидроудаления Омской ТЭЦ-5.

Использованы методы механического и механохимического измельчения, с помощью которых были получены ультрадисперсные частицы.

Результаты исследований показали, что применение ультрадисперсного наполнителя на основе золы гидроудаления Омской ТЭЦ-5 с активированными частицами размером от 0,3 до 0,9 мкм позволяет экономить цемент до 30 %, а также увеличить физико-механические характеристики золоцементного камня и золоцементно-песчаного бетона, при этом:

- в золоцементно-песчаном бетоне увеличивается прочность при сжатии до 35,0 % и изгибе до 32,4 %;
- в золоцементном камне увеличивается прочность при сжатии до 30,0 %, и коэффициент теплопроводности уменьшается на 6,5 %;
- улучшается экологическая обстановка региона в целом.

Разработаны составы цементного камня с высокими физико-механическими показателями на основе зол гидроудаления Омской ТЭЦ-5 с оптимальным соотношением золы к цементу 30:70.

Ключевые слова: зола; наноматериалы; пористость; цементный камень; ультрадисперсные добавки; золоцементный камень; коагуляционная структура; прочность при сжатии; теплопроводность; золошлаковые отходы.

Для цитирования: Косач А.Ф., Ращупкина М.А., Кузнецова И.Н., Дарулис М.А. Влияние ультрадисперсного наполнителя на основе золы гидроудаления на свойства цементного камня // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2019. Т. 21. № 1. С. 150–158.

A.F. KOSACH¹, M.A. RASHCHUPKINA², M.A. DARULIS¹, V.G. GORCHAKOV¹,
¹Yugra State University,
²Siberian Automobile and Highway University

CEMENT BRICK PROPERTIES MODIFIED BY ULTRAFINE ASH-BASED ADDITIVE

Purpose: The aim of the paper is to obtain the cement brick having high physical and mechanical properties due to the additive based on ultrafine ash particles obtained after the wet ash discharge at Omsk power-and-heating plant. **Methodology:** The mechanical and mechanochemical grinding is used to generate ultrafine ash particles. **Research findings:** Research investigations show that the use of ultrafine ash particles the size of which varies between 0.3 and 0.9 μm , allows up to 30% cement saving and increase the physical and mechanical properties of fly ash-cement and fly ash sand-lime bricks. The compressive and flexural strength of the former increases by 35 % and 32.4 %, respectively. And the compressive strength of the latter increases by

30 %, while its thermal conductivity reduces by 6.5 %. The addition of ultrafine ash particles to cement brick composition improves the ecological situation in the region. **Practical implications:** The proposed technique can be used in the production of cement brick with improved physical and mechanical properties. The optimum ash/cement ratio is 30:70.

Keywords: ash; cement brick; nanomaterial; porosity; ultrafine additive; fly ash cement brick; coagulation structure; compressive strength; heat conductivity; bottom ash waste.

For citation: Kosach A.F., Rashchupkina M.A., Darulis M.A., Gorchakov V.G. Issledovanie vliyaniya ul'tradispersnogo napolnitelya na osnove zoly gidroudaleniya na svoystva tsementnogo kamnya [Cement brick properties modified by ultrafine ash-based additive]. Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta – Journal of Construction and Architecture. 2019. V. 21. No. 1. Pp. 150–158.

Введение

Результаты теоретических и экспериментальных исследований российских и зарубежных ученых свидетельствуют, что золы ТЭЦ являются ценным сырьем для производства ряда важных строительных материалов и изделий. К причинам низкого уровня использования отходов ТЭЦ в отраслях народного хозяйства РФ можно отнести несовершенство законодательных актов, направленных на сохранение экологического равновесия в зоне выбросов отходов.

По данным ВНИИ гидротехники им. Б.Е. Веденеева, почти 95 % ТЭС удаляют золы в отвалы в виде зольной суспензии. При сливе зольной суспензии в золоотвалы происходит сегрегация частиц золы по крупности и плотности. В результате этого резко снижается однородность сырья в отвале, и возникают значительные трудности при использовании золы в производстве строительных материалов [8].

Ежегодное образование зол и шлаков от сжигания каменных углей увеличивает общий объем складироваемых отходов, наносит серьезный вред окружающей среде, выводит из оборота большие участки земли. На золоотвалах Омских ТЭЦ общей площадью 755 га в настоящее время скопилось более 60 млн т золошлаковых отходов (ЗШО). На территории г. Омска ТЭЦ работают на экибастузском угле, зольность которого достигает 70 %, состоящем из маложелезистых и тугоплавких частиц, что обуславливает большую экологическую проблему.

В табл. 1 представлен средний химический состав применяемой золы, получаемой при сжигании экибастузского угля [8].

Таблица 1

Средний химический состав применяемой золы, получаемой при сжигании экибастузского угля

Содержание оксидов, % масс.									
TiO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	ППП
0,5–1,4	51–60	24–32	3,5–8,3	1,1–2,1	0,2–1,5	0,4–0,7	0,1–1,4	0,3–0,7	5,2–5,5

Основным преимуществом, обеспечивающим успешное применение зол гидроудаления Омской ТЭЦ-5, является стабильность их физико-химических

показателей и способность в явной или скрытой форме проявлять пуццолановую активность [2].

Возможность использования золы гидроудаления Омской ТЭЦ-5 с высокодисперсным зерновым составом в пределах от 0,9 до 27 мкм в качестве ультрадисперсного наполнителя цементного камня при производстве бетонов является актуальной в плане решения вопросов улучшения физико-механических показателей бетонов и решения экологических проблем.

В последние два десятилетия появились новые виды бетонов – высокотехнологичные, высокопрочные, а также новые классы добавок к бетонам, которые затрагивают более глубокие механизмы структурообразования. Это так называемые ультрадисперсные наполнители, применение которых должно быть осознанным, целенаправленным, т. е. научно обоснованным. В области наноразмерного масштаба частиц имеют место качественные эффекты, определяемые зависимостью их химических и физических свойств от соотношения числа атомов в приповерхностных и внутренних объемах частиц. Присутствие в системе наноразмерных частиц будет существенным образом менять механизм формирования системы и, как следствие, физико-механические показатели бетонов [1, рис. 1; 2, 6].

При этом физико-химические процессы образования продуктов гидратации протекают на атомно-молекулярном уровне с использованием современных наукоемких и высоких технологий. Такие технологии должны обеспечивать высокое качество продукции, ее экологическую безопасность, эффективное использование сырья и экономию ресурсов [4].

Технология «сверху-вниз» основана на уменьшении размеров физических тел или структурных объектов механическим или другим способом до ультрадисперсных частиц. Технология «снизу-вверх», или механосинтез, заключается в сборке создаваемой конструкции непосредственно из продуктов гидратации, состоящих из элементарных структурных элементов-атомов, молекул, структурных фрагментов и т. п. [Там же].

Структура золоцементного камня состоит из ультрадисперсных частиц, негидратированных зерен цемента и продуктов гидратации. Гидраты представлены в виде мельчайших частиц с размерами меньше 0,1 мкм, они создают в прослойках между гидратированными зёрнами цемента коллоидную систему – тоберморитовый гель. Особенностью контактов между их частицами является обязательное наличие тонкой устойчивой прослойки воды (дисперсионной среды). В результате физических контактов сил сцепления цементного геля происходит облегченность миграции атомов, наблюдаются более выраженные силы притяжения между атомами, что приводит к склонности самоорганизации блоков, формирующих структуру вещества [4–6].

Основными физическими контактами коагуляционной структуры цементного геля являются: большая доля приповерхностных атомов; ненасыщенность атомных связей у поверхности; поверхностные эффекты механических свойств; тонкие физические эффекты взаимодействия электронов со свободной поверхностью [11].

Следовательно, устойчивость физического состояния начальной коагуляционной структуры цементного геля обуславливается взаимодействием со-

ставляющих его частиц. Кристаллизационно-конденсационные структуры представляют собой контакты прямого срастания кристаллов соответствующих гидратов. Эти принципиально новые виды связей придают структуре качественно новые физико-механические свойства. В отличие от коагуляционной рассматриваемые структуры под влиянием наноструктурированных объектов увеличивают процессы самоорганизации вещества на атомно-молекулярном уровне и позволяют создавать уникальные объекты без внешнего влияния (рис. 1) [11, 12].

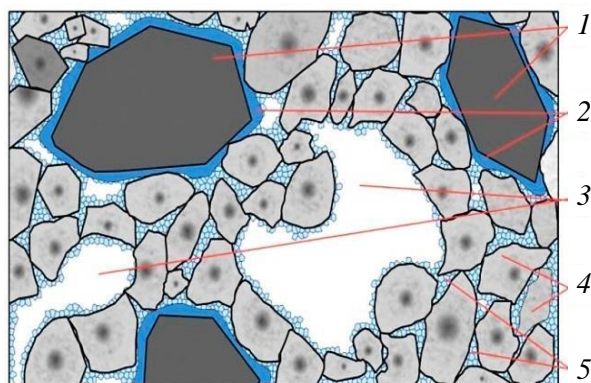


Рис. 1. Структура цементного камня с ультрадисперсными частицами:
1 – негидратированные части цемента; 2 – прослойка воды; 3 – поры; 4 – продукты гидратации; 5 – ультрадисперсные частицы

Ультрадисперсные частицы обладают комплексом физических и химических свойств, которые сильно отличаются от свойств этого же вещества в другой форме [6].

В связи с изменением системы образования цементного геля и использованием ультрадисперсных частиц золь гидроудаления цель исследования состоит в получении цементного камня с высокими физико-механическими показателями за счет активированного ультрадисперсного наполнителя на основе золы гидроудаления Омской ТЭЦ-5, где основную объемную долю составляют частицы размером 0,3–0,9 мкм, содержание которых в процентах соответственно около 25 %, а самые мелкие частицы размером до 0,3 мкм содержатся в количестве 1–2 %.

Активация золы гидроудаления проводилась с помощью мельницы непрерывного действия роторного типа «Вьюга-3» (рис. 2) для увеличения дисперсности исследуемого материала. При этом предварительно золу гидроудаления высушили при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния и постоянной массы.

Для решения поставленных целей была разработана структурная схема исследования золоцементного вяжущего по золоцементному камню (ЗЦК) и золоцементно-песчаному бетону (ЗЦПБ) (рис. 3).

Определение размера частиц и удельная поверхность определялись с помощью прибора ПСХ-12.

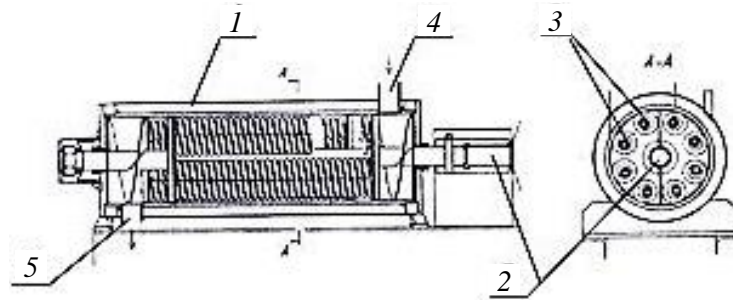


Рис. 2. Мельница непрерывного действия роторного типа «Вьюга-3»:

1 – цилиндрический корпус; 2 – цилиндрическое мелющее тело с 8 цилиндрическими спиралями; 3 – вал с вертикальными пластинами для крепления цилиндрических спиралей (8 шт.), закрепленный в корпусе с помощью подшипников; 4 – загрузочное окно; 5 – окно выдачи активированного материала

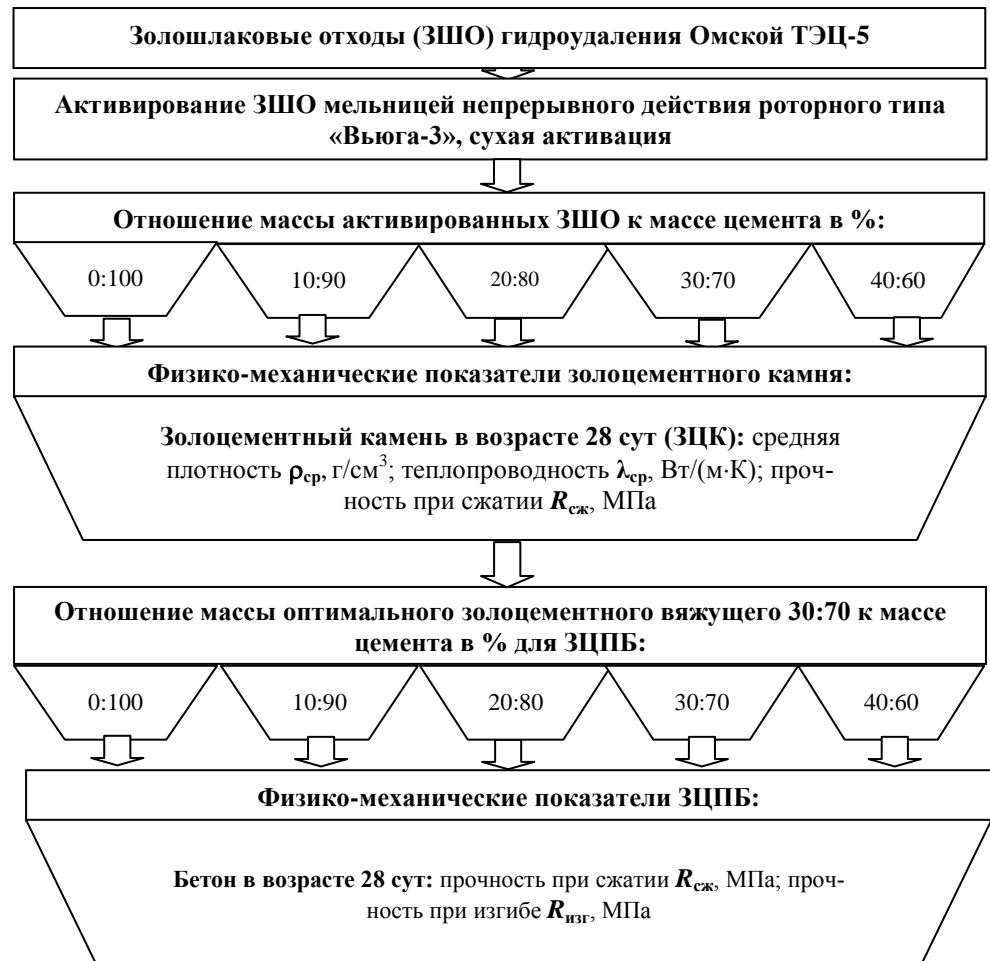


Рис. 3. Структурная схема исследований золоцементного камня и золоцементно-песчаного бетона

Предел прочности при сжатии образцов-кубиков, приготовленных из золоцементного вяжущего нормальной густоты размером 2×2×2 см, и образцов-балочек, приготовленных из золоцементно-песчаного раствора нормальной консистенции с содержанием активированной золы гидроудаления от 0 до 40 % размером 4×4×16 см, определен в возрасте 28 сут на установках с цифровым модулем для сжатия бетонных образцов MATEST и на изгиб МИИ-100.

Результаты коэффициента теплопроводности определялись прибором ИТП-МГ4 на образцах размером 100×100×15 мм из золоцементного теста нормальной густоты с содержанием активированной золы гидроудаления от 0 до 40 % массы цемента.

Результаты испытаний представлены в табл. 2.

Таблица 2

Физико-механические показатели золоцементного камня и золоцементно-песчаного бетона при сухом способе активации применяемой золы гидроудаления

Физико-механические показатели золоцементного камня	Отношение массы активированных ЗШО к массе цемента в %				
	0:100	10:90	20:80	30:70	40:60
Прочность при сжатии $R_{сж}$, МПа	58,4	63,3	68,5	75,8	61,7
Теплопроводность $\lambda_{ср}$, Вт/(м·К)	0,403	0,398	0,390	0,381	0,377
Средняя плотность $\rho_{ср}$, г/см ³	2157	2201	2197	2147	2043
Физико-механические показатели ЗЦПБ	Отношение массы оптимального золоцементного вяжущего 30:70 к массе цемента в % для ЗЦПБ				
	0:100	10:90	20:80	30:70	40:60
Прочность при сжатии $R_{сж}$, МПа	14,5	15,9	17,6	19,2	17,4
Прочность при изгибе $R_{изг}$, МПа	41,5	43,5	48,7	56,1	52,1

При диспергировании золы гидроудаления увеличивается площадь контактов срастания между частицами и значительно облегчается перенос электронов в поверхностном слое, которые приводят к изменению эксплуатационных характеристик создаваемого материала по сравнению с первоначальным.

Поведение наноматериалов часто определяется процессами на границе частиц или зерен, которые ведут к процессам: изменения структурообразования и формирования состава твердой фазы и порового состава цементного камня; изменения растворимости составляющих вяжущего вещества и смещения равновесия реакций; химического взаимодействия с минералами вяжущих и образования новых труднорастворимых соединений; действия добавок как кристаллических затравок и центров кристаллизации; изменения энергетического состояния поверхности твердой фазы в результате адсорбции молекул ПАВ на зернах цемента, наноразмерных частиц и гидратных новообразований [6].

На микрофотографиях (рис. 4) порового пространства и порообразующей перегородки отчетливо видны сростки из хорошо закристаллизованных длинноволокнистых гидросиликатов, образующихся как на границе раздела фаз порообразующей перегородки и пространства поры, так и внутри поры.

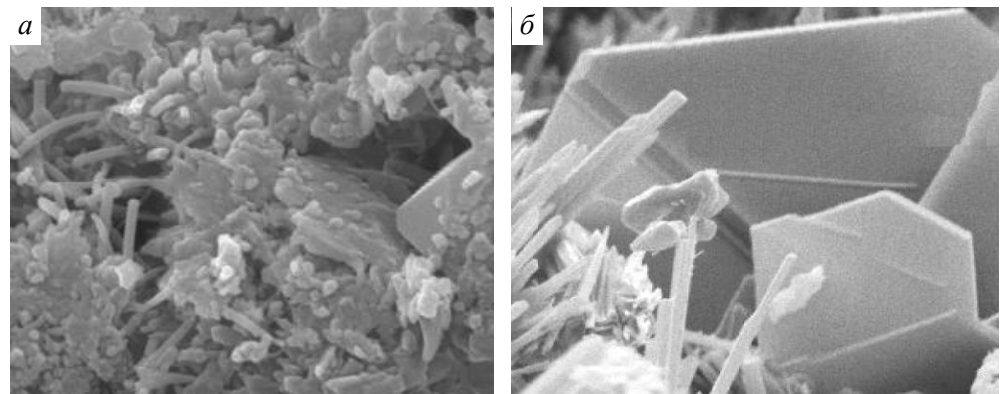


Рис. 4. Микроструктура золоцементного камня:
а – с разрешением 5 мкм; б – с разрешением 10 мкм

Часть волокнистых (игольчатых) кристаллов «прошивают» поровое пространство золоцементного камня, что способствует его упрочнению и повышению предела прочности при сжатии.

Заключение

Использование активированных зол гидроудаления Омской ТЭЦ-5 позволяет улучшить структуру золоцементного камня за счет заполнения пористой структуры между негидратированными зернами цемента, что дает возможность улучшить его физико-механические характеристики.

Использование ультрадисперсного наполнителя позволяет увеличить физико-механические характеристики золоцементного камня и золоцементно-песчаного бетона, при этом:

- в ЗЦПБ увеличивается прочность при сжатии до 35,0 % и изгибе до 32,4 %;

- в золоцементном камне увеличивается прочность при сжатии до 30,0 %, и коэффициент теплопроводности уменьшается на 6,5 %.

На основании полученных результатов по использованию активированных зол гидроудаления Омской ТЭЦ-5 в качестве ультрадисперсного наполнителя определено оптимальное соотношение золы к цементу 30:70.

Можно сделать вывод о том, что применение ультрадисперсного наполнителя с применением активированных частиц зол гидроудаления Омской ТЭЦ-5 размерностью от 0,3 до 0,9 мкм позволяет экономить цемент до 30 %, что положительно скажется на экономическом, социальном и экологическом положении в округе.

Полученные результаты показывают, что массовое внедрение золошлакового сырья в строительстве в настоящее время можно считать практически достижимым и экономически выгодным. Также необходимо на каждой крупной электростанции создать установки и предприятия по отбору, необходимой переработке зол, шлаков и золошлаковых смесей и поставке потребителям в виде товарной продукции установленного качества.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Косач А.Ф., Кузнецова И.Н., Дарулис М.А., Березкина Ю.В. Влияние ультрадисперсных кварцевых отходов как наполнителя на структуру и свойства цементного камня // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2018. Т. 20. № 6. С. 148–159.
2. Коротких Д.Н. О требованиях к наномодифицирующим добавкам для высокопрочных цементных бетонов // Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журнал. 2009. № 2.
3. Косач А.Ф., Рацуцкина М.А., Кузнецова И.Н. Влияние наноразмерного модификатора на основе зол гидроудаления Омской ТЭЦ на свойства цементного камня // Вестник СибАДИ. 2016. № 4 (50).
4. Гусев Б.В. Прочность полидисперсного композиционного материала, типа цементного бетона и особенности напряженно-деформированного состояния такого материала при действии сжимающих нагрузок. М.: ЦИСН, 2003. 37 с.
5. Фокин К.Ф. Строительная теплотехника ограждающих частей зданий / под ред. Ю.А. Табунщикова, В.Г. Гагарина. 5-е изд., пересм. М.: АВОК-ПРЕСС, 2006. 256 с.
6. Балоян Б.М., Колмаков А.Г., Алымов М.И., Кротов А.М. Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения. М., 2007. 125 с.
7. Кузнецова И.Н., Рацуцкина М.А., Жуков С.В. Технология пенобетона на основе торфа // Вестник СибАДИ. 2014. № 4 (38). С. 72–77.
8. Ахвердов И.Н. Основы физики бетона. М.: Стройиздат, 1981. 464 с.
9. Рацуцкина М.А. Влияние дисперсности золы гидроудаления экибастузских углей и добавки жидкого стекла на свойства мелкозернистого бетона: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05. Новосибирск, 2009.
10. Шмитько Е.И., Крылова А.В., Шаталова В.В. Химия цемента и вяжущих веществ // Проспект науки. СПб, 2006. 206 с.
11. Тимашев В.В., Сычева И.И., Никонова Н.С. Структура самоармированного цементного камня // Избранные труды. Синтез и гидратация вяжущих материалов. М.: Наука, 1986. С. 390–400.
12. Косач А.Ф., Кузнецова И.Н., Данилов С.В., Гутарева Н.А. Технология и производство ячеистых бетонов на основе отходов кварца // Вестник СибАДИ. 2013. № 3 (31). С. 142.

REFERENCES

1. Kosach A.F., Kuznetsova I.N., Darulis M.A., Berezkina Yu.V. Vliyanie ul'tradispersnykh kvartsevykh otkhodov kak napolnitelya na strukturu i svoistva tsementnogo kamnya [Structure and properties of cement brick modified by ultrafine quartz waste additive]. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta – Journal of Construction and Architecture*. 2018. V. 20. No. 6. Pp. 148–159. (rus)
2. Korotkikh D.N. O trebovaniyakh k nanomodifitsiruyushchim dobavkam dlya vysokoprochnykh tsementnykh betonov [Requirements for nanomodifying additives to high-strength cement concretes]. *Nanotekhnologii v stroitel'stve*. 2009. No. 2. (rus)
3. Kosach A.F., Rashchupkina M.A., Kuznetsova I.N. Vliyanie nanorazmernogo modifikatora na osnove zol gidroudaleniya Omskoi TETs na svoistva tsementnogo kamnya [Cement brick properties modified by wet ash additive from Omsk power plant]. *Vestnik SibADI*. 2016. V. 4. (rus)
4. Gusev B.V. Prochnost' polidispersnogo kompozitsionnogo materiala, tipa tsementnogo betona i osobennosti napryazhenno-deformirovannogo sostoyaniya takogo materiala pri deistvii szhi-mayushchikh nagruzok [Strength properties of polydisperse composite material and stress-strain state under compressive loads]. Moscow: CISN, 2003. 37 p. (rus)
5. Fokin K.F. Stroitel'naya teplotekhnika ograzhdayushchikh chastei zdaniy [Heating engineering in construction of protecting buildings parts]. Yu.A. Tabunshchikov, V.G. Gagarin, Eds. Moscow: AVOK-Press, 2006. 256 p. (rus)
6. Baloyan B.M., Kolmakov A.G., Alymov M.I., Krotov A.M. Nanomaterialy. Klassifikatsiya, osobennosti svoistv, primenenie i tekhnologii polucheniya [Nanomaterials. Classification, properties, application and production process]. Moscow: Dubna, 2007. 125 p. (rus)

7. *Kuznetsova I.N., Rashchupkina M.A., Zhukov S.V.* Tekhnologiya penobetona na osnove torfa [Peat-based foam concrete technology]. *Vestnik SibADI*. 2014. No. 4 (38). Pp. 72–77. (rus)
8. *Akhverdov I.N.* Osnovy fiziki betona [Concrete physics basics]. Moscow: Stroyizdat, 1981. 464 p. (rus)
9. *Rashchupkina M.A.* Vliyanie dispersnosti zoly gidroudaleniya ekibastuzskikh uglei i dobavki zhidkogo stekla na svoistva melkozernistogo betona: dis. ... k.t.n. [Properties of fine-grained concrete modified by wet ash and additives to liquid glass. PhD Thesis]. Novosibirsk, 2009. (rus)
10. *Shmit'ko E.I., Krylova A.V., Shatalova V.V.* Khimiya tsementa i vyazhushchikh veshchestv [Chemistry of cement and binders]. St.-Petersburg: Prospekt nauki, 2006. 206 p. (rus)
11. *Timashev V.V., Sycheva I.I., Nikonova N.S.* Struktura samoarmirovannogo tsementnogo kamnya [Structure of self-reinforced cement brick]. *Izbrannye trudy. Sintez i gidratatsiya vyazhushchikh materialov (Selected Papers 'Synthesis and hydration of binders')*. Moscow: Nauka, 1986. Pp. 390–400. (rus)
12. *Kosach A.F., Kuznetsova I.N., Danilov S.V., Gutareva N.A.* Tekhnologiya i proizvodstvo yacheistykh betonov na osnove otkhodov kvartsa [Technology and production of silica waste-based cellular concrete]. *Vestnik SibADI*. 2013. V. 31. No. 3. P. 142. (rus)

Сведения об авторах

Косач Анатолий Федорович, докт. техн. наук, профессор, Югорский государственный университет, 628012, Ханты-Мансийский автономный округ – Югра, г. Ханты-Мансийск, ул. Чехова, 16, a_kosach@ugrasu.ru

Ращупкина Марина Алексеевна, канд. техн. наук, доцент, Сибирский государственный автомобильно-дорожный университет (СибАДИ), 644080, г. Омск, пр. Мира, 5.

Кузнецова Ирина Николаевна, канд. техн. наук, доцент, Югорский государственный университет, 628012, Ханты-Мансийский автономный округ – Югра, г. Ханты-Мансийск, ул. Чехова, 16.

Дарулис Мария Андреевна, аспирант, Югорский государственный университет, 628012, Ханты-Мансийский автономный округ – Югра, г. Ханты-Мансийск, ул. Чехова, 16.

Authors Details

Anatoly F. Kosach, DSc, Professor, Yugra State University, 16, Chekhov Str., 628012, Yugra, Khanty-Mansiysk, Russia, e-mail: a_kosach@ugrasu.ru

Marina A. Raschupkina, PhD, A/Professor, Siberian Automobile and Highway University, 5, Mira Ave., 644080, Omsk, Russia.

Irina N. Kuznetsova, PhD, A/Professor, Yugra State University, 628011, Tyumen Region, Khanty-Mansiysk, Chekhov, 16.

Maria A. Darulis, Research Assistant, Yugra State University, 16, Chekhov Str., 628012, Yugra, Khanty-Mansiysk, Russia.