

УДК 691.12

ВЛИЯНИЕ НАНОРАЗМЕРНОГО МОДИФИКАТОРА НА ОСНОВЕ ЗОЛ ГИДРОУДАЛЕНИЯ ОМСКОЙ ТЭЦ НА СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

А.Ф. Косач¹, М.А. Ращупкина², И.Н. Кузнецова²

¹Югорский государственный университет «ЮГУ», Россия, г. Ханты-Мансийск;

²ФГБОУ ВО «СибАДИ», Россия, г. Омск.

Аннотация. В статье представлено применение наноразмерного модификатора на основе зол гидроудаления Омской ТЭЦ в цементном камне и определены его физико-механические свойства. Исследован цементный камень с использованием нанодисперсной золоцементной смеси в оптимальной пропорции. Обосновано применение активированных зол гидроудаления в качестве ультрадисперсного золоцементного вяжущего для промышленного и гражданского строительства. Представлены физико-механические показатели цементного камня и цементно-песчаного раствора при сухом способе активации ЗШО гидроудаления.

Ключевые слова: зола, цементный камень, наноматериалы, пористость, теплопроводность.

Введение

В настоящее время технологию бетона трудно представить без использования модификаторов специального назначения, затрагивающих более глубокие механизмы структурообразования. Применение нанодобавок (наномодификаторов) должно быть осознанным, целенаправленным и научно обоснованным. Нанодобавки оказывают влияние на определенные принципы структурообразования и формирование структурного каркаса цементного камня. Каркас состоит из ультрадисперсных частиц, негидратированных зерен цемента и межзерновой пустотности, заполненной продуктами гидратаций, с объемом 8-10% капиллярных и гелиевых микропор от общей пористости цементного камня [1, 2].

Гидраты представлены в виде мельчайших частиц – субмикрорекристаллов – с размерами меньше 0,1 мкм, они создают в прослойках между гидратированными зернами цемента коллоидную систему – тоберморитовый гель. Между частицами возникают коагуляционные контакты, что и приводит к образованию коагуляционной структуры. Особенностью этих контактов

является обязательное наличие между частицами тонкой устойчивой прослойки воды (дисперсионной среды) [2, 3]. В результате физических контактов коагуляционной структуры цементного геля происходит облегченность миграции атомов, наблюдаются более выраженные силы притяжения между атомами, что приводит к склонности самоорганизации кластерных структур (рис. 1) [4].

Классификация модификаторов происходит из возможного влияния их на определенные процессы: структурообразования и формирования состава твердой фазы и порового пространства цементного камня; изменения растворимости составляющих вяжущих веществ и смещения равновесия реакций; химического взаимодействия с минералами вяжущих и образованием 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 [2, 3, 5].

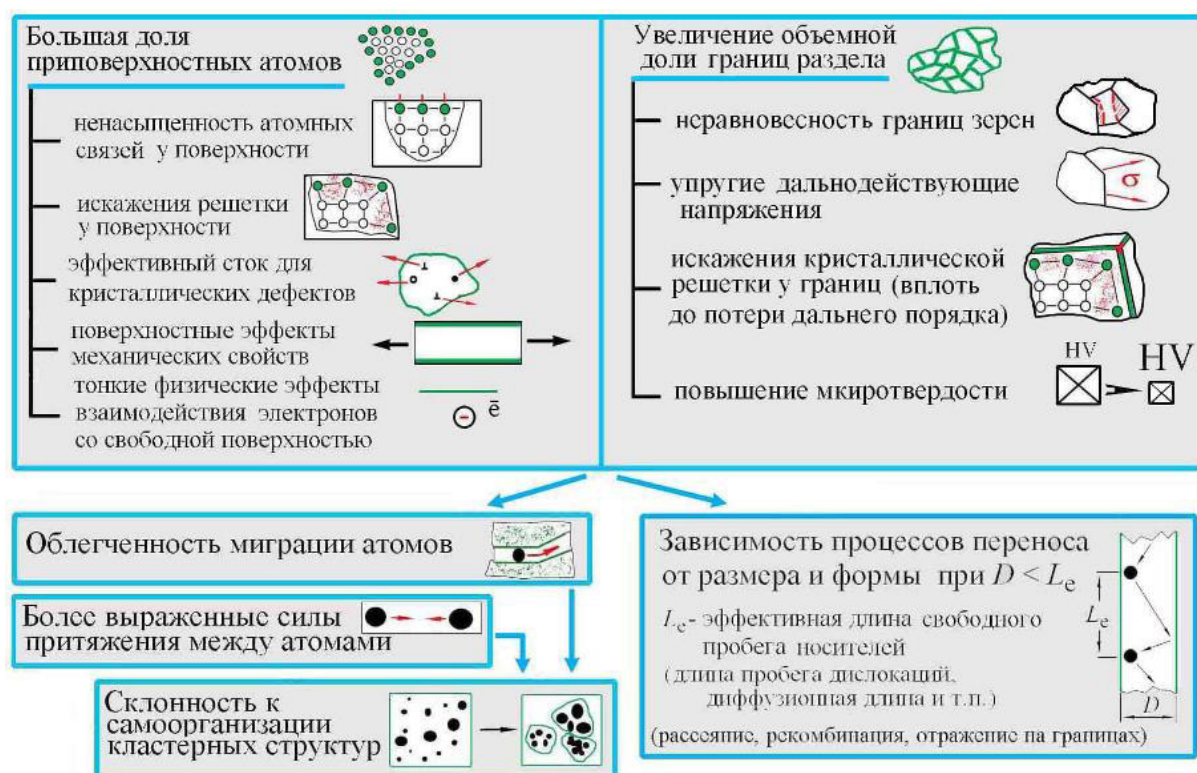


Рис. 1. Основные физические причины специфики наноматериалов

Цементный камень с использованием нанодисперсной золоцементной смеси

Физико-химические процессы образования продуктов гидратации – это типичные формы нанотехнологических процессов, т.к. они протекают на атомно-молекулярном уровне. Технология «сверху вниз» основана на уменьшении размеров физических тел или структурных объектов механическим или другим способом до микроскопических размеров. Технология «снизу вверх» или механосинтез заключается в сборке создаваемой конструкции непосредственно из продуктов гидратации, состоящих из элементарных структурных элементов-атомов, молекул, структурных фрагментов биологических клеток и т.п. [3, 5].

Наночастицы и наноматериалы обладают комплексом физических, химических свойств, которые часто радикально отличаются от свойств этого же вещества в форме сплошных фаз или макроскопических дисперсий. Эта специфика наноматериалов определяется известными законами квантовой физики. Наноразмерные частицы имеют качественные эффекты, определяемые зависимостью химических и физических их свойств от соотношения числа атомов в приповерхностных и внутренних

объемах частиц. Такие частицы приобретают иную физико-химическую и механохимическую активность, в силу чего могут принципиальным образом изменять процессы синтеза, структурообразования, менять термодинамические и энергетические свойства в дисперсной системе, что обеспечивает повышение плотности упаковки системы сложения ультрадисперсных частиц, уменьшение общей пористости и изменение структуры пористости цементного камня [6]. Эффект от введения наноразмерных частиц принципиально выражается в том, что в системе появляется не только дополнительная граница раздела фаз, но и носитель квантово-механических проявлений.

В данной статье рассматривается возможность использования золы гидроудаления омских ТЭЦ, с ультрадисперсным зерновым составом в качестве наномодифицирующей добавки при производстве бетонов, что является актуальной проблемой в плане решения вопросов экономии цемента и экологии. Ежегодные сбросы зол и шлаков от сжигания углей увеличивают общий объем складированных отходов, наносят серьезный вред окружающей среде, выводят из оборота большие участки земли. На золоотвалах

омских ТЭЦ общей площадью 755 га в настоящее время скопилось более 45 млн т ЗШО. На территории г. Омска четыре ТЭЦ из шести работают на экибастузском угле, зольность которого достигает 70% состоит из маложелезистых и тугоплавких частиц, что обуславливает большую экологическую проблему.

Зола гидроудаления Омской ТЭЦ-5 представляет собой ценный сырьевой источник – готовые продукты или полуфабрикаты, которые используются в различных материалах и изделиях. Процентное содержание оксидов кремния и металлов золы гидроудаления представлено в таблице 1.

Таблица 1 – Процентное содержание оксидов кремния и металлов в золе углей

№ п/п	Уголь (месторождение)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
1	Экибастузский (Плдст 1)	55-58	27-29	8-10	2-3	1-2

В золах Омской ТЭЦ-5 по результатам химического анализа оксид кальция в свободном виде не содержится. Способностью к непосредственному взаимодействию с водой исследуемые золы не обладают. В то же время золы в составе смешанных вяжущих (золоцементных) при твердении проявляют пуццолановую активность, которая образует при обжиге глины аморфизованное глинистое вещество типа метакеолинита, аморфные SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ и алюмосиликатное стекло. Реакционная способность по отношению к гидроксиду кальция у них различна. Обладающий большой удельной поверхностью метакеолинит активно реагирует с Ca(OH)₂ при обычных температурах с образованием гидросиликатов кальция и гидрогеленита. Активность образующихся при более высоких температурах аморфных SiO₂ и Al₂O₃ заметно меньше, что объясняется резким снижением удельной поверхности вследствие спекания и кристаллизации продуктов разложения каолинита (муллита, кристобалита и др.).

Основным требованием, обеспечивающим успешное применение зол гидроудаления ТЭЦ, является стабильность их физико-химических показателей в явной или скрытой способности проявлять пуццолановую активность, способность при обычных температурах связывать гидроксид кальция с образованием нерастворимых соединений. Золошлаковые отходы (ЗШО)

состоят из органической (углерода, водорода, кислорода, азота) и минеральной (минералов и глины, частей, которые включают оксиды кремния и металлов, гидроксидов металлов, силикатов Al, Mg, карбонатов Fe, Mg, Ca) [6, 7, 8].

Кристаллическая составляющая ЗШО представлена кварцем, тридимитом. Полевой шпат присутствует в виде альбита, геленита, метакеолинита и монтмориллонита, который является составной частью бентонитовых глины.

Под воздействием высоких температур и при быстром охлаждении шлакового расплава водой как бы принудительно останавливается движение молекул, атомов и ионов, что не позволяет им найти свое место, способствуя плотной упаковке упорядоченной структуры, поэтому структура материала остается неупорядоченной (метастабильной), а сам материал стеклообразным или аморфным. Нестабильность молекул, атомов и ионов заключается в том, что они готовы в любое время при благоприятных условиях продолжить свою перестройку в упорядоченную структуру (стабильную). В этом и заключаются скрытые вяжущие свойства стекловидных (аморфной структуры) золошлаковых отходов. Физико-механические свойства золы представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Физико-механические свойства золы

№ п/п	Наименование показателей	Ед. изм.	Величина	
			Средняя	Предел изменения
1	Влажность	%	55	20-80
2	Плотность насыпная	кг/м ³	800	600-1000

Продолжение Таблицы 2

3	Удельная поверхность: - с золоотвала (гидроудаления) - с циклона - с электрофильтров	м ² /кг	385 200 350	170-600 150-250 200-500
4	Коэффициент теплопроводности: - в воздушно сухом состоянии	Вт/(м°С)	0,125	0,1-0,15
5	Плотность естественного сложения (в золоотвале)	кг/м ³	1400	1300-1600

Проявлению этих свойств способствует, наряду с ковалентными связями, наличие ионных связей, которые, как известно, менее прочны, чем ковалентные. Именно поэтому растворимость в воде аморфизированного (стеклообразного) кремнезема выше, чем кристаллического и зависит не только от соотношения ковалентных и ионных связей, но и от энергии этих связей.

Таким образом, термическая обработка и последующее быстрое охлаждение расплавов создают условия для перехода стабильной кристаллической решетки исходных горных пород в менее устойчивую (метастабильную) стеклообразную структуру. Переход SiO₂ и Al₂O₃ в метастабильное состояние обуславливает их повышенную растворимость. Изменение гранулометрического состава золы гидроудаления путем частичного помола повышает ее физико-химическую активность [6, 7].

Основная цель исследований состоит в получении цементного камня с высокими

физико-механическими показателями за счет модификатора полученного на основе ультрадисперсной золы гидроудаления Омской ТЭЦ-5.

Был рассмотрен гранулометрический состав неактивированной золы гидроудаления с $S_{уд} = 170-200$ м²/кг. Основную объемную долю составляют частицы размерами 9,5 – 11 мкм, содержание которых в процентах соответственно 26 и 24%. Самые мелкие частицы размером 0,7 мкм содержатся в количестве 0,01%.

Для активации золы гидроудаления применялась центробежная дисковая установка, состоящая из цилиндрического корпуса 1, в котором установлен вал 4 с лопастями 5. Вал закреплен в корпусе с помощью подшипников 3, закрытых внешними втулками для предотвращения оттока обрабатываемого продукта. Вал 2 соединяется с помощью клиноременной передачи со штоком электродвигателя соответствующей мощности (рис. 2).

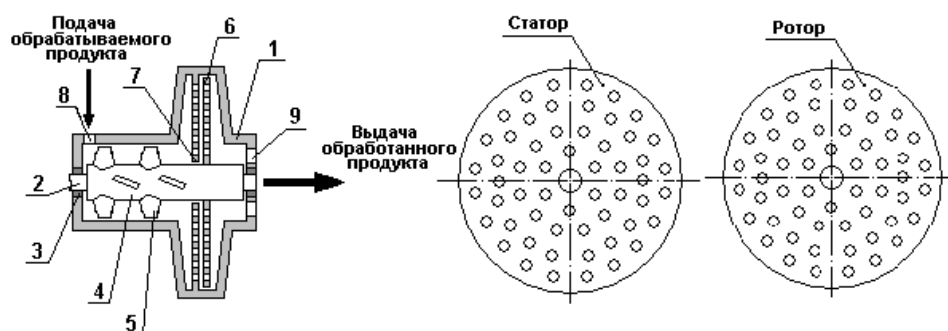


Рис. 2. Центробежная дисковая установка

Непосредственно у окна выдачи готового продукта корпус расширяется, соединяясь с неподвижным решетчатым статором 7 дисковой или цилиндрической формы, на самом валу на небольшом расстоянии (как правило, от 0,5–0,1 до 1–2 мм) от статора закреплен решетчатый ротор 6, повторяющий его очертания.

В лаборатории «Новые технологии и автоматизация промышленности строительных материалов ИНТА-СТРОЙ» г. Омска были изготовлены и испытаны образцы на активированной золе гидроудаления Омской ТЭЦ-5 согласно структурной схеме (рис. 3).



Рис. 3. Структурная схема исследований

В ходе эксперимента применялись следующие материалы:

1. Вяжущее вещество – портландцемент ПЦ400 Д20 производства Искитимского цементного завода, истинная плотность – 2950-3150 кг/м³, нормальная густота цементного теста – 24%, удельная поверхность – 300-350 м²/кг.

2. Песок гидронамывной с реки Иртыша Николаевского карьера г. Омска со следующими характеристиками: $M_k=1,9-2,1$; истинная плотность – 2635 кг/м³; средняя плотность – 2550 кг/м³; насыпная плотность – 1530 кг/м³.

3. Зола гидроудаления Омской ТЭЦ-5, удельная поверхность – 170-200 м²/кг и 600-650 м²/кг.

4. Вода водопроводная.

Для определения по содержанию размеров ультрадисперсных частиц золы гидроудаления, полученных в результате активации, применяли лазерный анализатор «MicroSizer 201». Полученные результаты распределения частиц зол гидроудаления до и после активации показывают, что количество ультрадисперсных частиц золы гидроудаления размером от 0,6-1,8 мкм составляет 17-19%.

Прочность золоцементного камня определялась на образцах, приготовленных из цементного теста нормальной густоты, в количестве 72 штук размерами 2х2х2 см для каждого состава согласно структурной схеме исследования.

Физико-механические показатели полученных образцов определялись в возрасте 28 суток. Теплопроводность цементного камня определяли методом стационарного теплового потока прибором ИТП-МГ4 в соответствии с ГОСТ 7076–99. Результаты коэффициента теплопроводности определялись на образцах отформованных пластин размерами 100х100х15 мм из золоцементного теста нормальной густоты и с содержанием активированной золы гидроудаления к массе цемента согласно структурной схеме исследования. Образцы размерами 4х4х16 см формовались из золоцементно-песчаного раствора и содержанием активированной золы гидроудаления согласно структурной схеме исследования. Испытания проводились в соответствии с требованиями ГОСТ 10180–2012. Результаты испытаний представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Физико-механические показатели цементного камня и цементно-песчаного раствора при сухом способе активации ЗШО гидроудаления

Вид отхо-дов	Техно-логия актива-ции	Физико-механические показатели	Отношение массы активированных ЗШО к массе цемента в %				
			0:100	10:90	20:80	30:70	40:60
Золы гидроудаления, фракция 0-2,5 мм	Сухой способ активации	Прочность цементного камня при сжатии, $R_{сж}^{cp}$, МПа (А3:Ц)	58,4	63,3	68,5	75,8	61,7
		Теплопроводность цементного камня, λ^{cp} , Вт/(м·К) (А3:Ц)	0,403	0,398	0,390	0,381	0,377
		Прочность при изгибе цементно-песчаного раствора, $R_{из}^{cp}$, МПа (А3:Ц)+П	14,5	15,9	17,6	19,2	17,4
		Прочность при сжатии цементно-песчаного раствора, $R_{сж}^{cp}$, МПа (А3:Ц)+П	41,5	43,5	48,7	56,1	52,1

Примечание. (А3:Ц) – отношение активированной золы гидроудаления к массе цемента %, цементного камня; (А3:Ц)+П – отношение активированной золы гидроудаления к массе цемента %, цементно-песчаного раствора нормальной консистенции.

Полученные результаты показывают, что прочность при оптимальном золо-цементном отношении массы вяжущего к массе цемента 30:70 увеличивается на 30%, а в золоцементно-песчаном растворе прочность при изгибе и сжатии увеличилась соответственно на 32,4 и 35,0%. Коэффициент теплопроводности уменьшается на 6,5%, что является незначительным изменением.

Заключение

Использование зол гидроудаления Омской ТЭЦ-5 с применением предложенной технологии ее активации позволяет улучшить структуру цементного камня за счет заполнения межзерновой пустотности между непрогидратированными зернами цемента, что дает возможность улучшить физико-механические характеристики цементного камня.

Применение наноразмерных частиц (от 0,6 до 1,8 мкм) зол гидроудаления в количестве 18% позволяет экономить цемент до 30% или повысить прочность материала при сжатии и изгибе от 30 до 34%.

На основании полученных результатов, по использованию активированных зол гидроудаления Омской ТЭЦ в качестве ультрадисперсного золоцементного вяжущего (30:70) для промышленного и гражданского строительства можно сделать вывод о притоке значительных инвестиции в регион Омской области, что положительно скажется на экономическом, социальном и экологическом положении в округе.

Библиографический список

1. Ахведов, И.Н. Основы физики бетона: учебник для вузов / И.Н. Ахведов. – М.: Стройиздат, 1981. – 464 с.
2. Формирование структуры композиционных материалов и их свойства / Б. В. Гусев [и др.]. – М.: Научный мир, 2006. - 560 с.
3. Балоян Б.М. Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения: учебное пособие / Б.М. Балоян, А.Г. Колмаков, М.И. Алымов, А.М. Кротов. – М., 2007. – 125 с.
4. Кузнецова, И.Н. Влияние основных минералов цементного камня на его структуру и свойства / И.Н. Кузнецова, А.Ф. Косач, М.А. Ращупкина, Н.А. Гутарева // Известия вузов. Строительство. – 2015. – № 8 (680). – С. 25–33.
5. Кузнецова, И.Н. Технология пенобетона на основе торфа / И.Н. Кузнецова, М.А. Ращупкина, С.В. Жуков // Вестник СибАДИ. – 2014. – № 4 (38). – С. 72–77.
6. Гусев, Б.В. Прочность полидисперсного композиционного материала, типа цементного бетона и особенности напряженно-деформированного состояния такого материала при действии сжимающих нагрузок / Б.В. Гусев. – М.: ЦИСН, 2003. – 37 с.
7. Фокин, К.Ф. Строительная теплотехника ограждающих частей зданий / К.Ф. Фокин; под ред. Ю.А. Табунщикова, В. Г. Гагарина. – 5-е изд., пересм. – М.: АВОК-ПРЕСС, 2006. – 256 с.
8. Шмитько, Е.И. Химия цемента и вяжущих веществ: учеб. пособие / Е.И. Шмитько, А.В. Крылова, В. В. Шаталова. – СПб.: Проспект Науки, 2006. – 206 с.

INFLUENCE OF THE NANODIMENSIONAL MODIFIER ON THE BASIS OF THE EVILS OF HYDROREMOVAL OF OMSK COMBINED HEAT AND POWER PLANT ON PROPERTIES OF THE CEMENT STONE

A.F.Kosach, M.A.Raschupkina, I.N. Kuznetsova

Abstract. Use of the nanodimensional modifier on the basis of the evils of hydroremoval of Omsk combined heat and power plant in a cement stone is presented in article and its physicomechanical properties are defined. The cement stone with use of nanodisperse zolotsementny mix in an optimum proportion is investigated. Application of the activated evils of hydroremoval as the ultradisperse zolotsementny knitting for industrial and civil engineering is proved. Physic mechanical indicators of a cement stone and cement and sand solution at a dry way of activation of ZShO of hydroremoval are presented.

Keywords: ashes, cement stone, nanotsastitsa, porosity, thermal conductivity.

References

1. Ahvedov I.N. *Osnovy fiziki betona: uchebnik dlja vuzov* [Fundamentals of physics the concrete]. Moscow, Strojizdat, 1981. 464 p.
2. Gusev B.V. *Formirovanie struktury kompozicionnyh materialov i ih svoystva* [Formation of structure of composite materials and their properties]. Moscow, Nauchnyj mir, 2006. 560 p.
3. Balojan B.M., Kolmakov A.G., Alymov M.I., Krotov A.M. *Nanomaterialy. Klassifikacija, osobennosti svoystv, primenenie i tehnologii poluchenija: uchebnoe posobie* [Nanomaterialy. Classification, features of properties, application and technologies of receiving]. Moscow, 2007. 125 p.
4. Kuznecova I.N., Kosach A.F., Rashchupkina M.A., Gutareva N.A. *Vlijanie osnovnyh mineralov cementnogo kamnja na ego strukturu i svoystva* [Influence of the main minerals of a cement stone on its structure and properties]. *Izvestija vuzov. Stroitel'stvo*, 2015, no 8 (680). pp. 25–33.
5. Kuznecova I.N., Rashchupkina M.A., Zhukov S.V. *Tehnologija penobetona na osnove torfa* [Technology of foamed concrete on the basis of peat]. *Vestnik SibADI*, 2014, no 4 (38). pp. 72–77.
6. Gusev B.V. *Prochnost' polidispersnogo kompozicionnogo materiala, tipa cementnogo betona i osobennosti naprjazhenno-deformirovannogo sostojanija takogo materiala pri dejstvii szhimajushchih nagruzok*

[Prochnost of polydisperse composite material, like cement concrete and feature of the intense deformed condition of such material at action of the squeezing loadings]. Moscow, CISN, 2003. 37 p.

7. Fokin K.F. *Stroitel'naja teplotehnika ograzhdajushchih chastej zdanij* [Stroitel'naya of the heating engineer of the protecting parts of buildings]. Moscow, AVOK-PRESS, 2006. 256 p.

8. Shmit'ko E.I., Krylova A.V., Shatalova V.V. *Himija cementa i vjazhushchih veshhestv* [Himiya of cement and the knitting substances]. St. Petersburg, Prospekt Nauki, 2006. 206 p.

Косач Анатолий Федорович (г. Ханты-Мансийск, Россия) – доктор технических наук, профессор кафедры строительства Югорского государственного университета «ЮГУ» (628012, Россия, Ханты-Мансийский автономный округ – Югра, г. Ханты-Мансийск, ул. Чехова, 16, e-mail: A_Kosach@ugrasu.ru).

Ращупкина Марина Алексеевна (Россия, г. Омск) – кандидат технических наук, доцент кафедры строительных материалов и специальные технологии ФГБОУ ВО «СибАДИ» (644080, Россия, г. Омск, пр. Мира, 5, e-mail: manana2003@yandex.ru).

Кузнецова Ирина Николаевна (г. Омск, Россия) – кандидат технических наук, доцент кафедры строительных конструкций ФГБОУ ВО «СибАДИ» (644080, Россия, г. Омск, пр. Мира, 5, e-mail: inkuzntcova@mail.ru).

Kosach Anatoliy Fedorovich (Russian Federation, Khanty-Mansiysk) – doctor of technical sciences, Professor, Department of Building structures, State Yurga University, «YGU» (628012, Khanty-Mansiysk Autonomous Area, Khanty-Mansiysk, Chekhova st., 16, e-mail: A_Kosach@ugrasu.ru).

Raschupkina Marina Alekseevna (Russian Federation, Omsk) – candidate technical sciences, Ass. Professor, Department of Building structures, The Siberian State Automobile and Highway Academy (SibADI) (644080, Omsk, Mira Ave., 5, e-mail: manana2003@yandex.ru).

Kuznetsova Irina Nikolaevna (Russian Federation, Omsk) – candidate technical sciences, Ass. Professor, Department of Building structures, The Siberian State Automobile and Highway Academy (SibADI) (644080, Omsk, Mira Ave., 5, e-mail: inkuzntcova@mail.ru).