
ПРИМЕНЕНИЕ СЫРЬЕВЫХ РЕСУРСОВ ПРИМОРСКОГО КРАЯ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ КОМПОЗИЦИОННОГО ВЯЖУЩЕГО

Р.С. Федюк

Учебный военный центр
Дальневосточный федеральный университет
ул. Суханова, 8, Владивосток, Россия, 690090

Исследованы сырьевые ресурсы юга Дальнего Востока, способные служить эффективными компонентами цементного композиционного вяжущего. Применение отходов производства (зола уноса теплоэлектростанций, отсев дробления известняка) способствует решению как экономических, так и экологических задач. В результате проведенных исследований были выбраны оптимальные сырьевые компоненты для дальнейшей разработки составов композиционного вяжущего, на основе которого будет получен высокоэффективный бетон с повышенными эксплуатационными характеристиками.

Ключевые слова: цемент, бетон, зола уноса, известняк, эффективность

В последнее десятилетие широкое распространение приобрел синтез композиционных материалов, позволяющих получать строительные композиты с широким спектром свойств. Вяжущие вещества условно делятся на два вида: вяжущие, получаемые путем смешивания нескольких компонентов; вяжущие, представляющие собой продукт механохимической активации портландцемента или другого вяжущего с химическими модификаторами, содержащими водопонижающий компонент, минеральными добавками и при необходимости специальными добавками для получения вяжущего с особыми свойствами.

Для получения композиционного вяжущего в работе применяли сырьевые материалы Приморского края, такие как зола уноса ТЭЦ и минеральный порошок из отходов дробления известняка. Разрабатываемое композиционное вяжущее предназначено для применения его в составе фибробетона с повышенными характеристиками непроницаемости, предназначенного для возведения ограждающих конструкций специальных сооружений.

С этой целью в работе изучали физико-механические и химические свойства золы уноса крупнейших ТЭС Приморского края: Владивостокской ТЭЦ-2, Артемовской ТЭЦ, Приморской ГРЭС и Партизанской ГРЭС. Важным фактором выбора золы являлась возможность сухого отдельного отбора, что реализуется в настоящее время на данных теплоэлектростанциях.

Отходы тепловых электростанций в основном разделяются на две категории: золошлак и зола уноса, различающиеся способом удаления. Согласно литературным источникам [21], зола уноса является более эффективной добавкой в цементную композицию, чем золошлак. Одной из существенных характеристик золы уноса является ее высокая гидравлическая активность, обусловленная химическим взаимодействием входящих в нее оксидов кремния и алюминия с ги-

дросидом кальция, выделяющимся при гидролизе клинкерных минералов, с образованием гидросиликатов и гидроалюминатов кальция, что отражается на увеличении прочности цементного камня.

Состав и строение золы зависит от комплекса одновременно действующих факторов: вида и морфологических особенностей сжигаемого топлива, тонкости помола в процессе его подготовки, зольности топлива, химического состава минеральной части топлива, температуры в зоне горения, времени пребывания частиц в этой зоне и др.

Согласно микроструктурному анализу зола уноса представлена гетерозернистыми высокодисперсными сферическими частицами с различным размером зерен начиная от наномасштабного (рис. 1).

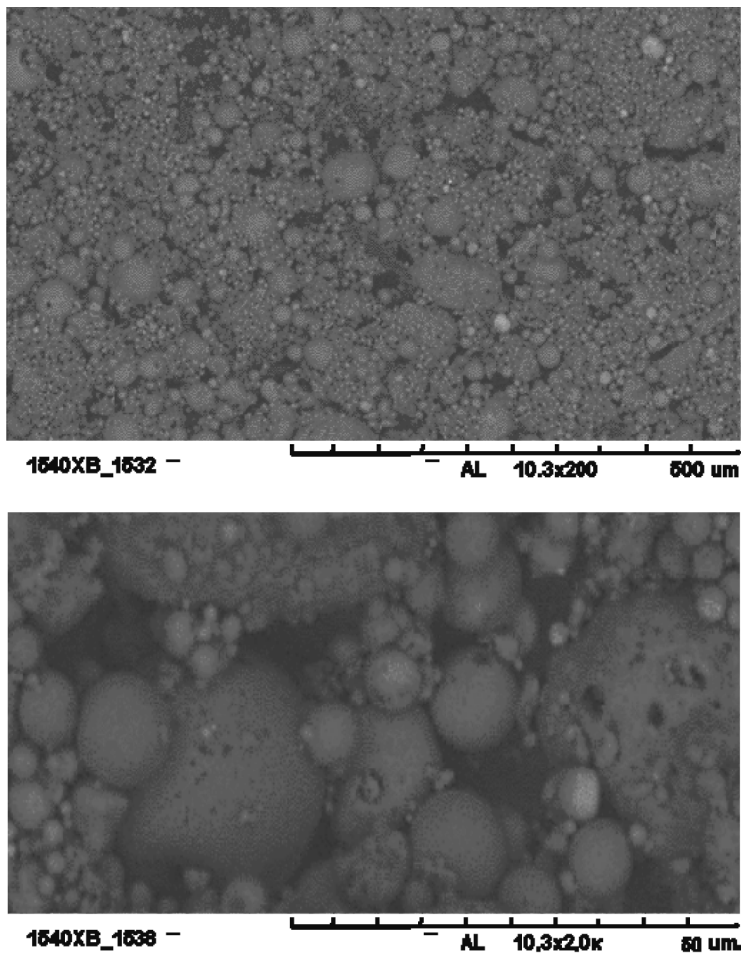


Рис. 1. Микрофотографии золы уноса Владивостокской ТЭЦ-2. Увеличение в 200 и 2000 раз

Высокая дисперсность золы является фактором прогнозирования его высокой активности по отношению к компонентам вяжущего при гидратации. Присутствующие в золе полидисперсные сферы имеют гладкую стекловидную поверхность (см. рис. 1). В соответствии с литературными данными стекловидная фаза

представлена рентгеноаморфными алюмосиликатными соединениями, доля которой зависит от условий сжигания и применяемого топлива.

Проведенные экспериментальные исследования позволили установить значения основных характеристик зол уноса, определяющих возможность ее использования для производства строительных материалов. Данные по химическому составу зол свидетельствуют о различиях по содержанию отдельных оксидов, что является следствием пылевидного сжигания различных видов угля (табл. 1). Так, количество SiO_2 колеблется от 47,4% до 63%, Al_2O_3 — от 12,6% до 29,3%, CaO — от 3,4 до 12,5%. Этот факт отражается на свойствах золы и определяет область ее применения в составе строительных композитов.

Таблица 1

Химический состав зол ТЭС Приморского края

Преобладающий тип угля		Теплоэлектростанция			
		Приморская ГРЭС	Владивостокская ТЭЦ-2	Артемовская ТЭЦ	Партизанская ГРЭС
		Лучегорский и Бикинский	Приморский бурый (Павловский разрез)	Каменный	Нерюнгринский каменный
Содержание элементов в расчете на оксиды, %	SiO_2	55,3	63,0	48,1	47,4
	TiO_2	0,5	0,5	0,0	0,9
	Al_2O_3	12,6	21,4	29,3	22,3
	Fe_2O_3	10,7	7,5	6,5	19,6
	CaO	12,5	3,4	9,7	4,8
	MgO	3,5	2,1	1,8	2,8
	K_2O	1,0	1,3	1,2	0,1
	Na_2O	0,4	0,3	0,2	0,4
	SO_3	3,4	0,6	2,3	1,62
	$\text{CaO}_{\text{св}}$	1,0	0,4	<0,1	Нет
	П.п.п	2,3	1,4	0,6	<5

Высокое содержание в золе Al_2O_3 (до 29,3%) и SiO_2 (до 63%) может служить причиной кристаллизации муллитоподобных соединений. Исходя из определения потерь при прокаливании, которые составляют менее 1,5% в золе присутствует незначительное количество остаточного топлива.

Термические исследования сырья проводились на термогравиметрическом анализаторе Shimadzu DTG-60H при скорости подъема температуры 20 град/мин, в интервале 20—1100 °С. Результаты термического анализа представлены в графическом виде на рис. 2.

При термической обработке золы в интервале 40—200 °С происходит потеря воды, адсорбированной высокодисперсной поверхностью частиц. Разложение карбонатов наблюдается при температуре 712 °С. Интенсивный эндоэффект с потерей массы при температуре 500—700 °С свидетельствует о выгорании остаточного топлива возможно представленного частицами угля, а также коксовыми и полукоксовыми остатками. Относительно небольшой экзотермический эффект с максимумом при температуре 932 °С отражает кристаллизацию муллитоподобных соединений в алюмосиликатной фазе.

По результатам рентгенофазового анализа в золе, кроме кварца, идентифицируются дифракционные кристаллические отражения фазы муллита (рис. 3).

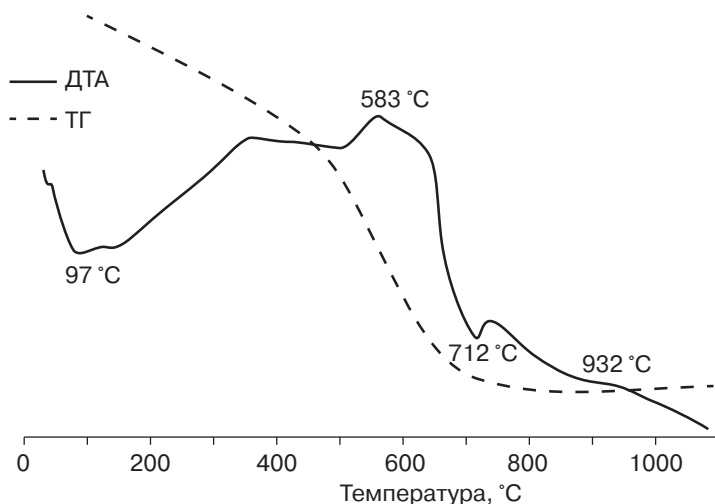


Рис. 2. Результаты ДТА и ТГ золы уноса Владивостокской ТЭС-2

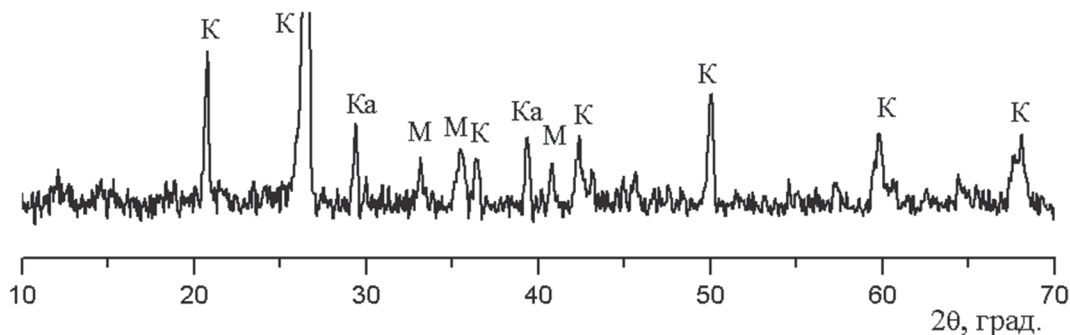


Рис. 3. Результаты РФА золы уноса Владивостокской ТЭС-2: К — кварц; Ka — кальцит; М — муллит

Таким образом, исследуемая зола наиболее близка к алюмосиликатам вследствие высокого содержания оксидов кремния и алюминия до 80–90%, из которых около $\frac{2}{3}$ оксида кремния. Зола уноса почти не имеет несгоревших частиц, в которых, как правило, концентрируются вредные компоненты. Зола состоит из кристаллической и аморфной фазы. Кристаллическая фаза представлена кварцем, полевыми шпатами, муллитом и др., аморфная фаза представлена в виде стекла. Следовательно, можно предположить, что золы ТЭС Приморского края по химическому составу пригодны для использования в качестве наполнителя в цементной композиции.

Согласно классификации ГОСТ 24640–91 золы уноса являются низкокальциевыми (кислыми) и могут применяться в виде активных минеральных добавок, обладающих пуццоланическими свойствами.

Согласно классификации комитета RILEM в соответствии с пуццоланической активностью можно выделить для дальнейших исследований золы уноса Владивостокской ТЭС-2 и Артемовской ТЭС.

При дальнейших исследованиях определялась оценка радиоактивного фона золы на спектрометрическом комплексе «УСК Гамма Плюс» (табл. 2). Анализируя

результаты, следует отметить, что удельная эффективная активность золы Владивостокской ТЭЦ-2 и Артемовской ТЭЦ составляет менее 370 Бк/кг и в соответствии с ГОСТ 30108—94 «Материалы и изделия строительные. Определение удельной эффективной активности естественных радионуклидов» их можно отнести к первому классу материалов, применяемых для всех видов строительных работ.

Золы Приморской и Партизанской ГРЭС превышают допустимые параметры радиоактивного фона, поэтому их применение в строительстве следует ограничить.

Таким образом, золы Владивостокской ТЭЦ-2 и Артемовской ТЭЦ в соответствии с ГОСТ 25592—91 «Смеси золошлаковые тепловых электростанций для бетонов» удовлетворяют показателям удельной эффективной активности и принимаются для дальнейших исследований.

Таблица 2

Удельная эффективная активность золы уноса ТЭС Приморского края

Наименование показателя	Результат измерения (А), Бк/кг			
	Приморская ГРЭС	Владивостокская ТЭЦ-2	Артемовская ТЭЦ	Партизанская ГРЭС
Активность ^{40}K	496,9 ± 101	392 ± 89	342 ± 68	516,9 ± 101
Активность ^{232}Th	153,6 ± 20,3	31,5 ± 19,7	29,5 ± 15,7	193,2 ± 22,3
Активность ^{226}Ra	163,1 ± 9,36	37,63 ± 6,32	27,23 ± 5,93	113,1 ± 6,37
$A_{\text{эфф}} = A_{\text{Ra}} + 1,31A_{\text{Th}} + 0,085A_{\text{K}}$	> 398	80 ± 30	93 ± 20	> 410

При проектировании композиционного вяжущего применялся минеральный порошок из известняков Динногорского месторождения (Приморский край) производства ОАО «Спасскцемент» (МП-1).

Минеральный состав микронаполнителя представлен следующими компонентами: известняк органогенный, доломитизированный (2—25%), кристаллический, пестроцветный, с зернами глауконита (до 20%), с редкими мелкими пустотками выщелачивания. В породе также присутствует фосфат (2—3%) и единичные зерна кварца.

Физико-механические свойства и химический состав МП-1 приведены в табл. 3, 4.

Таблица 3

Физико-механические свойства МП-1

Параметр	Ед. изм.	Показатель
Объемный вес	г/см ³	2,59
Пористость	—	1,37
Водопоглощение	%	1,64
Истираемость	г/см ²	0,97
Предел прочности при сжатии: — в воздушно-сухом состоянии — в водонасыщенном состоянии — после 50 циклов замораживания	кг/см ² кг/см ² кг/см ²	1200 940 735
Коэффициент размягчения	-	0,85
Морозостойкость	-	MP3-25

Таблица 4

Химический состав МП-1, %

CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	п.п.п
44,21	2,57	7,49	3,33	0,24	0,24	38,71

По результатам рентгенофазового анализа в МП-1 содержится 98,8% кальция и 1,2% кварца (рис. 4).

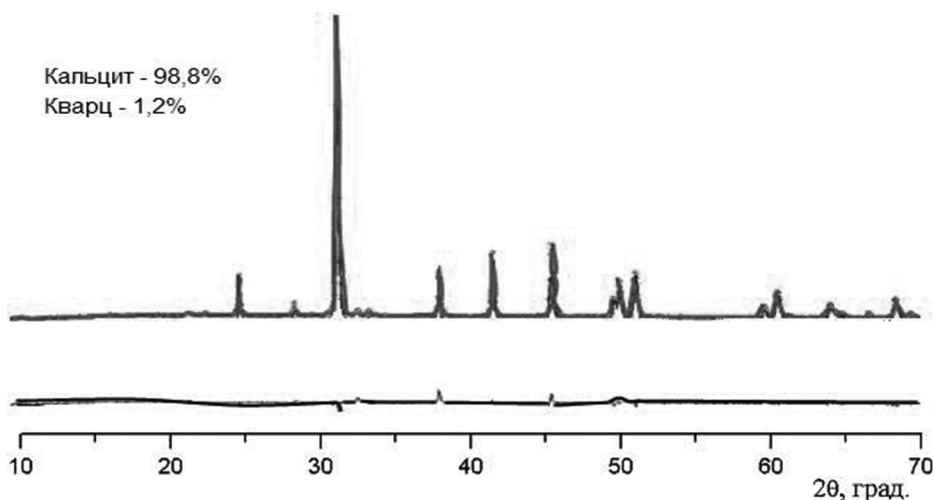


Рис. 4. Результаты РФА известнякового минерального порошка

В соответствии с полученными результатами известняковый минеральный порошок удовлетворяет требованиям ГОСТ 52129—2003.

Для снижения водопотребности мелкозернистой цементно-песчаной бетонной смеси при сохранении ее требуемой подвижности целесообразно использовать гиперпластификатор.

В работе проводили выбор из шести порошковых гиперпластификаторов наиболее распространенных на дальневосточном рынке строительных материалов (табл. 5). Измерения проводили по распылу цементного раствора с использованием конуса Хагерманна. Для формования сырьевой смеси вяжущего применялся Спасский товарный цемент марки ЦЕМ I 42,5Н (ПЦ500-Д0) при водоцементном отношении 0,3. Дозировка гиперпластификатора в сырьевую смесь вяжущего составила 0,3%. Время начала измерения распыла конуса фиксировалось после окончания перемешивания цементного теста. Время перемешивания цементного раствора составляло 6 мин.

Таблица 5

Распыл цементного теста с различными гиперпластификаторами (мм)

Время начала измерений, мин	Melflux 1641 F Германия	Melflux 5581 F Германия	PANTARHIT PC160 Plv (FM) Магнитогорск, РФ	FOX™-8H (PwD) Москва, РФ	PC-1030 Китай	JK-04 PPM Китай
0	290	350	370	250	240	130
5	380	390	400	260	280	120
30	390	350	390	240	190	98

Достижение высоких значений расплыва конуса отмечается на сырьевой смеси вяжущего с применением гиперпластификатора PANTARHIT PC160 Plv (FM). Несомненным положительным моментом является то, что этот пластификатор отечественного производства. В связи с этими факторами гиперпластификатор PANTARHIT PC160 Plv (FM) был принят для дальнейших исследований (рис. 5).

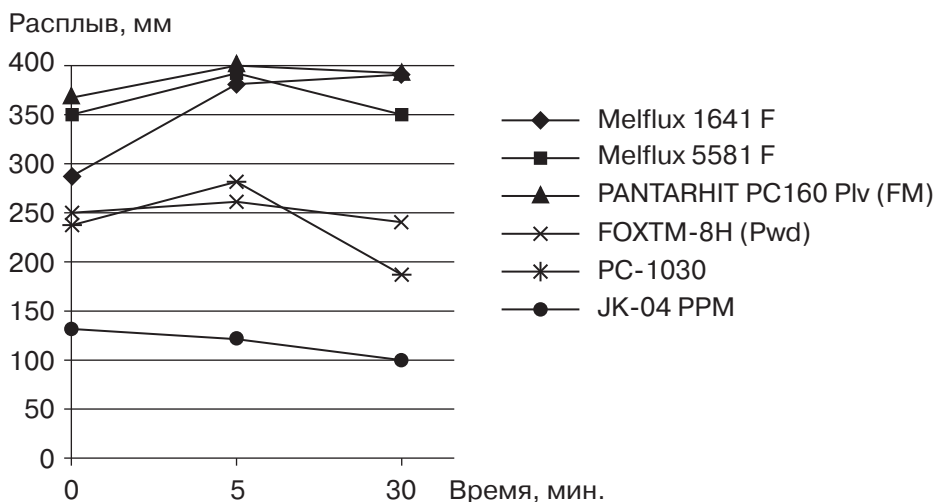


Рис. 5. График влияния различных гиперпластификаторов на расплыв цементного теста

Таким образом, в результате проведенных исследований были выбраны оптимальные сырьевые компоненты для дальнейшей разработки составов композиционного вяжущего на основе которого, будет получен высокоэффективный фибробетон с повышенными эксплуатационными характеристиками.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Барахтенко В.В.* Строительный композиционный материал на основе отходов поливинилхлорида и золы уноса теплоэлектростанций: дисс. ... канд. техн. наук. Иркутск, 2014. 236 с.
- [2] *Юрьев И.Ю., Скрипникова Н.К.* Модифицированные алюмосиликатные отходы для строительных керамических материалов // Письма о материалах. Т. 3. 2013. С. 268—271.
- [3] *Нурбатуров К.А.* Отчет о НИР по теме «Разработка монолитного бетона на тонкомолотом цементно-зольном вяжущем для ограждающих конструкций с улучшенными теплофизическими свойствами». Алматы, 2011. 150 с.
- [4] *Зелинская Е.В., Толмачева Н.А., Барахтенко В.В., Бурдонов А.Е., Головнина А.В.* К вопросу рециклинга золы уноса теплоэлектростанций // Современные проблемы науки и образования. 2011. № 6. URL: <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=5017> (дата обращения: 14.01.2016).
- [5] *Дворкин Л.И., Дворкин О.Л.* Строительные материалы из отходов промышленности. Ростов-на Дону: Феникс, 2007.
- [6] *Бурдонов А.В.* Композиционный материал на основе термореактивных смол и золы уноса для теплоизоляции трубопроводов: дисс. ... канд. техн. наук. Иркутск, 2014. 246 с.

APPLICATION OF PRIMORYE RAW MATERIALS FOR EFFICIENCY COMPOSITE BINDERS

R.S. Fediuk

Military Training Center
Far East Federal University
Sukhanova str., 8, Vladivostok, Russia, 690090

Studied raw materials of the south of the Far East, can serve as effective components of the cement composite binder. The use of waste products (fly ash thermal power plants, gravel crushing limestone) helps address both economic and environmental objectives. The studies were selected the best raw materials for the further development of the composite binder formulation on the basis of which will be received high performance concrete with high performance.

Key words: cement, concrete, fly ash, limestone, efficiency

REFERENCES

- [1] *Barahtenko V.V.* Building composite material on the basis of polyvinyl chloride wastes and fly ash of thermal power plants: doctor of tekhn. sc. Irkutsk, 2014. 236 s. [*Barahtenko V.V.* Stroitel'nyj kompozitsionnyj material na osnove othodov polivinilhlorida i zoly unosa teplojelektrostantsij: diss. ... kand. tehn. nauk. Irkutsk, 2014. 236 s.]
- [2] *Yur'ev I. Yu., Skripnikova N.K.* Modified aluminosilicate to construction waste ceramic materials. Later of materials. V. 3. 2013. P. 268—271. [*Yur'ev I. Yu., Skripnikova N.K.* Modifitsirovannye alyumosilikatnye otkhody dlya stroitel'nykh keramicheskikh materialov. Pis'ma o materialakh. T. 3. 2013. S. 268—271.]
- [3] *Nurbaturov K.A.* Research report on “Development of in-situ concrete into fine cement-fly ash binder for enclosing structures with improved thermal properties”. Almaty, 2011. 150 p. [*Nurbaturov K.A.* Otchet o NIR po teme «Razrabotka monolitnogo betona na tonkomolotom tsementno-zol'nom vyazhushchem dlya ograzhdayushchikh konstruktsiy s uluchshennymi teplofizicheskimi svoystvami». Almaty, 2011. 150 s.]
- [4] *Zelinskaya E.V., Tolmacheva N.A., Barakhtenko V.V., Burdonov A.E., Golovnina A.V.* To the question of recycling of fly ash of thermal power plants. Modern problems of science and education. 2011. № 6. URL: <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=5017> [*Zelinskaya E.V., Tolmacheva N.A., Barakhtenko V.V., Burdonov A.E., Golovnina A.V.* K voprosu retsiklinga zoly unosa teplojelektrostantsiy. Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya. 2011. № 6. URL: <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=5017>]
- [5] *Dvorkin L.I., Dvorkin O.L.* Building materials from waste industry. Rostov-na Donu: Feniks, 2007. [*Dvorkin L.I., Dvorkin O.L.* Stroitel'nye materialy iz otkhodov promyshlennosti. Rostov-na Donu: Feniks, 2007.]
- [6] *Burdonov A.V.* Composite material based on thermosetting resins, and of fly ash for thermal insulation of pipelines: diss. ... doctor of tekhn. sc. Irkutsk, 2014. 246 p. [*Burdonov A.V.* Kompozitsionnyj material na osnove termoreaktivnykh smol i zoly unosa dlya teploizolyatsii truboprovodov: diss. ... kand. tekhn. nauk. Irkutsk, 2014. 246 s.]