

УДК 691.542

Макаренко С.В. – кандидат технических наук, доцент

E-mail: makarenko_83_07@mail.ru

Национальный исследовательский Иркутский государственный технический университет

Адрес организации: 664074, Россия, г. Иркутск, ул. Лермонтова, д. 83

Баишев Д.И. – студент

E-mail: danielbaishev@gmail.com

Хохряков О.В. – кандидат технических наук, доцент

E-mail: olvik@list.ru

Хозин В.Г. – доктор технических наук, профессор

E-mail: khozin@kgasu.ru

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

Адрес организации: 420043, Россия, г. Казань, ул. Зелёная, д. 1

Влияние зол-уноса и золошлаковых смесей ТЭС ОАО «Иркутскэнерго» на свойства цемента

Аннотация

В статье приведены результаты исследования основных физико-технических параметров зольных отходов ТЭС «Иркутскэнерго», их химический состав, а также их влияние на основные характеристики цементного камня при замещении части вяжущего вещества на молотую золу. Установлено, что большинство зол в количествах до 30 % способствуют росту прочности цементного камня при пропаривании. Для большинства зол отмечена значительная способность к измельчению без наличия добавок-интенсификаторов помола.

Ключевые слова: портландцемент, зола, тонкость помола, нормальная густота, прочность при сжатии.

В развитых странах производство строительных материалов на основе цементного клинкера ориентировано на увеличение в составе вяжущего доли вторичного минерального сырья [1, 2, 3]. Подобные направления в широком масштабе были реализованы в СССР – производились малоклинкерные вяжущие, содержащие значительную часть отходов металлургической промышленности – доменных гранулированных шлаков, глинозёмистых отвальных зол; была создана нормативная база для их производства и применения в бетонах.

В настоящее время, в частности, эта тенденция также просматривается применительно к таким крупнотоннажным отходам как золы-уноса и золошлаковые смеси (ЗШС), образующиеся при сжигании твердого топлива в котлах ТЭС. Необходимость их использования обосновывается возрастающей опасностью нарушения экологической обстановки вблизи этих производств, а также проблемой утилизации зол. Особенно это актуально для России, где большая часть электроэнергии вырабатывается тепловыми электростанциями, сжигающими твёрдое топливо с образованием колоссального количества различных зольных отходов.

Очевидно, что цемент и бетон на его основе как наиболее емкие строительные материалы способны «поглотить» значительную долю зол-уноса и ЗШС [4, 5] и, следовательно, сберечь мировые энергоресурсы, потребляемая доля которых цементной промышленностью составляет сегодня около 5 % [6]. С другой стороны, эти отходы могут стать ценным компонентом бетонных смесей, существенно улучшающим технологические и эксплуатационно-технические показатели последних.

Проблемная ситуация с утилизацией зол и шлаков сложилась в Иркутской области. За годы эксплуатации ТЭС ОАО «Иркутскэнерго» накопилось около 80 млн. тонн этих отходов, а ежегодно их прирост составляет около 1,7 млн. тонн. Учитывая, что территория Иркутской области богата твердотопливными ископаемыми, объем прогнозных ресурсов которых по некоторым оценкам [7] составляет около 200 млрд. т. и

переход на альтернативный вид топлива или реконструкция местных ТЭС в ближайшем будущем не планируются, то накопление зол-уноса и ЗШС из года в год будет непрерывно возрастать.

Ниже представлены результаты исследований влияния добавок зол-уноса и ЗШС Иркутской области на свойства портландцемента ЦЕМ I 42,5 Б ОАО «Мордовцемент», химический и минералогический состав которого представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Химический состав портландцемента

| П.п.п. | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | SO ₃ | Cl ⁻ | CaSO ₄ | R ₂ O |
|--------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-----------------|-----------------|-------------------|------------------|
| 1,73 | 23,37 | 4,98 | 4,03 | 60,38 | 1,13 | 2,83 | 0,003 | 5,38 | 0,74 |

Таблица 2

Минералогический состав портландцемента

| C ₃ S | C ₂ S | C ₃ A | C ₄ AF |
|------------------|------------------|------------------|-------------------|
| 61,56 | 16,07 | 6,20 | 12,68 |

В табл. 3 даны химический состав и технические показатели зол-уноса и ЗШС Ново-Зиминской ТЭЦ (ЗШС и унос), Усть-Илимской ТЭС (ЗШС и унос), Ново-Иркутской ТЭЦ (зола-унос), ТЭЦ-6 (унос), ТЭЦ-9, ТЭЦ-10 (ЗШС), ТЭЦ-12 (унос) г. Иркутск.

Определен ряд физико-технических показателей зол-уноса и ЗШС (табл. 3), а именно истинная ($\rho_{ист}$) и насыпная ($\rho_{н}$) плотности, пустотность (П), удельная поверхность ($S_{уд}$), рН 10 %-ного раствора и водотвердое отношение (В/Т), соответствующее нормальной густоте по методике ГОСТ 310.3.

Таблица 3

Физико-технические свойства зол-уноса и ЗШС

| № золы | Наименование зол-уноса и ЗШС | $\rho_{н}$, г/см ³ | $\rho_{ист}$, г/см ³ | $S_{уд}$, м ² /кг | П, % | В/Т, % | рН |
|--------|------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|------|--------|------|
| 1 | ЗШС (Ново-Зиминск) | 0,7 | 2,08 | 184 | 60 | 45 | 8,6 |
| 2 | Зола-унос (Ново-Зиминск) | 0,87 | 2,12 | 412 | 59 | 28 | 7,8 |
| 3 | ЗШС (ТЭЦ-9) | 0,8 | 2,30 | 94 | 65 | 36 | 10,2 |
| 4 | ЗШС (Усть-Илимск ТЭЦ) | 0,9 | 2,67 | 111 | 66 | 30,5 | 11,0 |
| 5 | Зола-унос (ТЭЦ-12) | 0,72 | 2,18 | 296 | 67 | 50 | 9,0 |
| 6 | Зола-унос (ТЭЦ-6) | 0,87 | 2,60 | 223 | 66 | 45 | 12,0 |
| 7 | ЗШС (ТЭЦ-10) | 0,76 | 2,05 | 134 | 63 | 40 | 9,6 |
| 8 | Зола-унос (Ново-Иркутская) | 0,77 | 2,33 | 279 | 67 | 34 | 12,0 |
| 9 | Зола-унос (Усть-Илимск ТЭЦ) | 0,81 | 2,03 | 156 | 60 | 35 | 12,5 |

Как следует из табл. 3, золы представляют собой тонкодисперсные порошки, обладающие значительной пустотностью. Удельная поверхность находится в интервале от 94 до 412 м²/кг. Несмотря на преобладание кислых оксидов в составе зол, значения рН водных вытяжек большинства зол дают основную среду, что также подтверждается изменением окраса индикатора (фенолфталеин принимал малиновый цвет).

Из табл. 4 видно, что золы-уноса и ЗШС имеют различный химический состав. По классификации Е.А. Галибиной [9] большинство из них относятся к алюмосиликатным и низкокальциевым золам, как правило, обладающим пуццолановой активностью.

Ряд зол, такие как № 1, 2 и 7 имеют $K_{осн}$ ниже 0 и отношение Al₂O₃/SO₃ более 16, что указывает на необходимость их дополнительной щелочно-сульфатной активации при использовании в составе вяжущих материалов [8].

* включает оксиды TiO₂, V₂O₅, Cr₂O, NiO, CuO, ZnO, Rb₂O, SrO, Y₂O₃, ZrO₂, PbO, BaO;

** $K_{осн}$ определяли без учёта оксидов под знаком (*) по формуле (1).

Таблица 4

Химический состав зол-уноса и ЗШС

| № | Наименование золы | Na ₂ O | MgO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | P ₂ O ₅ | SO ₃ | K ₂ O | CaO | MnO | Fe ₂ O ₃ | Проч* | п.п.п | Сумма | К _{осн} ** |
|---|-----------------------------|-------------------|------|--------------------------------|------------------|-------------------------------|-----------------|------------------|-------|------|--------------------------------|-------|-------|-------|---------------------|
| 1 | ЗШС (Ново-Зиминск) | 0,13 | 0,78 | 23,51 | 30,96 | 0,07 | 0,27 | 0,50 | 3,71 | 0,05 | 3,17 | 0,72 | 36,07 | 99,94 | -0,33 |
| 2 | Зола-унос (Ново-Зиминск) | 0,09 | 1,45 | 28,89 | 47,14 | 0,18 | 3,22 | 1,94 | 6,56 | 0,11 | 6,23 | 1,44 | 2,66 | 99,91 | -0,26 |
| 3 | ЗШС (ТЭЦ-9) | 0,11 | 1,33 | 32,19 | 50,07 | 0,20 | 0,11 | 0,72 | 6,37 | 0,08 | 6,17 | 1,04 | 1,55 | 99,95 | -0,25 |
| 4 | ЗШС (Усть-Илимск ТЭЦ) | 0,23 | 3,26 | 5,50 | 42,57 | 0,06 | 0,80 | 0,36 | 16,98 | 0,14 | 7,71 | 1,05 | 21,29 | 99,99 | 0,36 |
| 5 | Зола-унос (ТЭЦ-12) | 0,12 | 1,20 | 23,81 | 58,12 | 0,04 | 0,65 | 0,92 | 2,07 | 0,02 | 4,70 | 0,49 | 7,85 | 99,99 | -0,21 |
| 6 | Зола-унос (ТЭЦ-6) | 0,17 | 2,78 | 15,66 | 58,63 | 0,05 | 1,98 | 1,12 | 9,29 | 0,14 | 7,68 | 0,88 | 1,61 | 99,93 | 0,00 |
| 7 | ЗШС (ТЭЦ-10) | 0,22 | 1,68 | 22,19 | 55,01 | 0,10 | 0,34 | 1,38 | 4,82 | 0,06 | 6,64 | 0,77 | 6,72 | 99,85 | -0,15 |
| 8 | Зола-унос (Ново-Иркутск) | 0,19 | 2,92 | 15,6 | 56,37 | 0,13 | 1,56 | 0,75 | 13,27 | 0,11 | 7,14 | 0,61 | 1,20 | 99,91 | 0,08 |
| 9 | Зола-унос (Усть-Илимск ТЭЦ) | 0,16 | 1,70 | 21,12 | 48,74 | 0,06 | 2,04 | 0,67 | 16,45 | 0,20 | 6,68 | 1,11 | 0,98 | 99,91 | 0,07 |

$$K_{осн} = \frac{(CaO + 0,93MgO + 0,6R_2O) - (0,55Al_2O_3 + 0,35Fe_2O_3 + 0,7SO_3 + 1,27CO_2)}{0,93SiO_2} \quad (1)$$

После золы подвергали помолу в пружинной мельнице до получения диапазона удельной поверхности $S_{уд} = 500-550 \text{ м}^2/\text{кг}$. Характер размолоспособности зол-уноса и ЗШС оценивали по изменению удельной поверхности при измельчении в пружинной мельнице. По результатам помола рассчитывали коэффициент размолоспособности по формуле:

$$K = (S_{конеч} - S_{исх})/t, \quad (2)$$

где $S_{конеч}$ – удельная поверхность золы после измельчения за время t ;

$S_{исх}$ – удельная поверхность золы до измельчения;

t – время измельчения.

Технические характеристики помола зол-уноса и ЗШС представлены в табл. 5.

Таблица 5

Характеристики размолоспособности зол-уноса и ЗШС

| № золы | Наименование зол | $S_{исход}$, $\text{м}^2/\text{кг}$ | $t_{изм}$, сек | $S_{конеч}$, $\text{м}^2/\text{кг}$ | K , $\text{см}^2/(\text{сек} \cdot \text{кг})$ |
|--------|-----------------------------|--------------------------------------|-----------------|--------------------------------------|--|
| 1 | ЗШС (Ново-Зиминск) | 184 | 230 | 533 | 15,2 |
| 2 | Зола-унос (Ново-Зиминск) | 412 | 80 | 248 | - |
| 3 | ЗШС (ТЭЦ-9) | 94 | 660 | 547 | 6,9 |
| 4 | ЗШС (Усть-Илимск ТЭЦ) | 111 | 300 | 518 | 13,6 |
| 5 | Зола-унос (ТЭЦ-12) | 296 | 140 | 678 | 27,3 |
| 6 | Зола-унос (ТЭЦ-6) | 223 | 1110 | 559 | 3,0 |
| 7 | ЗШС (ТЭЦ-10) | 134 | 300 | 548 | 13,8 |
| 8 | Зола-унос (Ново-Иркутская) | 279 | 870 | 546 | 3,1 |
| 9 | Зола-унос (Усть-Илимск ТЭЦ) | 156 | 210 | 155 | - |

Как видно из табл. 5, большинство зол поддаются измельчению. Для зол с меньшим содержанием оксида кремния и высоким содержанием материалов, теряемых при прокаливании характерно наименьшее время измельчения, что согласуется с тем, что SiO_2 и его минералы являются твёрдыми материалами (до 7 единиц по шкале Мооса), а выгорающие примеси (органические примеси, несгоревшее топливо) – низкой. Однако, некоторые из этих отходов, как например зола № 9, не подвергаются измельчению, и их удельная поверхность не изменяется, а при измельчении золы № 2 происходит даже обратный эффект, заключающийся в падении её удельной поверхности в 1,7 раза.

Формование из зол-уноса и ЗШС образцов показало, что они не обладают собственной гидравлической активностью в нормально-влажностных условиях. Такая же ситуация наблюдается при формовании камня из молотых зол.

На следующем этапе оценивали влияние молотых зол на свойства цемента. Золы смешивали с цементом в соотношении 10:90, 30:70 и 50:50. Из смеси готовили тесто нормальной густоты (НГ) и формовали образцы размером 2х2х2 см, которые пропаривали по режиму 2+(3+12+3)=19 часов при температуре выдержки $t=60^\circ\text{C}$. После пропаривания определяли плотность (ρ) и прочность на сжатие ($R_{\text{сж}}$) образцов цементно-зольного камня. Результаты работы представлены в табл. 6, 7, 8.

Таблица 6

Свойства портландцемента ЦЕМ I 42,5Б

| № п/п | Наименование показателя | Значение показателя |
|-------|---|---------------------|
| 1 | Нормальная густота (НГ), % | 27 |
| 2 | Плотность цементного камня ρ , г/см ³ | 2,12 |
| 3 | Прочность на сжатие цементного камня, МПа | 47,6 |

Из табл. 6 и табл. 7 следует, что нормальная густота цементного теста при добавлении зол-уноса и ЗШС возрастает. Причем с увеличением их содержания этот рост становится заметней.

Судя по данным табл. 8, увеличение доли золы в составе вяжущего ведет к снижению плотности цементно-зольного камня. Из них можно видеть, что во всех случаях прочность получаемого композита находится в прямой зависимости от его плотности. Несмотря на повышение водопотребности, прочность цементного камня при замене в нем вяжущего на 10 или 30 % золы в ряде случаев не только не снижается, но имеет некоторый прирост. При 50 %-ном содержании золы прочность цементно-зольного камня во всех случаях падает.

Также можно выделить золы № 2, № 5 и № 6, как приводящие к наибольшему снижению прочности цементного камня (27,9, 32,9 и 34,6 МПа соответственно при содержании зол 50 %). Такое поведение можно объяснить следующими факторами:

- золы № 2 и № 6 содержат в своем составе наибольшее количество оксида серы (VI) (3,22 и 1,98 % соответственно), что может приводить к развитию сульфатной коррозии цементного камня. Сравнимое количество SO_3 имеет и зола № 9 (2,04 %), однако она также обладает наименьшей среди всех исследуемых зол удельной поверхностью, что при 50 %-ном содержании не даёт ей столь высокого прироста водотвердого отношения, а следовательно, снижает конечную пористость цементно-зольного камня;

- полученная зола № 5 имеет наибольшую среди всех удельную поверхность, которая приводит к резкому возрастанию нормальной густоты цементно-зольного теста, что негативно отражается на прочности.

Таблица 7

Нормальная густота цементно-золяного теста

| № золы | Наименование зол | НГ, %, при соотношении зола:цемент | | |
|--------|-----------------------------|------------------------------------|-------|-------|
| | | 10:90 | 30:70 | 50:50 |
| 1 | ЗШС (Ново-Зиминск) | 29,1 | 32,1 | 36,2 |
| 2 | Зола-унос (Ново-Зиминск) | 27,2 | 27,5 | 28,3 |
| 3 | ЗШС (ТЭЦ-9) | 27,8 | 30,3 | 30,8 |
| 4 | ЗШС (Усть-Илимск ТЭЦ) | 26,9 | 27,8 | 28,9 |
| 5 | Зола-унос (ТЭЦ-12) | 28,7 | 33,9 | 37,7 |
| 6 | Зола-унос ТЭЦ-6 | 28,8 | 32,2 | 35,9 |
| 7 | ЗШС (ТЭЦ-10) | 28,4 | 30,1 | 33,3 |
| 8 | Зола-унос (Ново-Иркутская) | 27,2 | 29,2 | 30,1 |
| 9 | Зола-унос (Усть-Илимск ТЭЦ) | 28,3 | 29,3 | 31,2 |

Таблица 8

Плотность и прочность на сжатие цементно-золяного камня

| № золы | Наименование зол | ρ , г/см ³ , при соотношении зола:цемент | | | R _{сж} , МПа, при соотношении зола:цемент | | |
|--------|-----------------------------|--|-------|-------|--|-------|-------|
| | | 10:90 | 30:70 | 50:50 | 10:90 | 30:70 | 50:50 |
| 1 | ЗШС (Ново-Зиминск) | 2,11 | 1,81 | 1,71 | 65,5 | 42,4 | 36,7 |
| 2 | Зола-унос (Ново-Зиминск) | 2,00 | 1,83 | 1,78 | 65,4 | 47,0 | 27,9 |
| 3 | ЗШС (ТЭЦ-9) | 2,08 | 1,93 | 1,83 | 68,5 | 60,0 | 50,3 |
| 4 | ЗШС (Усть-Илимск ТЭЦ) | 2,09 | 2,00 | 1,87 | 55,6 | 47,9 | 43,9 |
| 5 | Зола-унос (ТЭЦ-12) | 1,88 | 1,79 | 1,70 | 50,0 | 48,9 | 32,9 |
| 6 | Зола-унос (ТЭЦ-6) | 2,03 | 1,95 | 1,77 | 62,7 | 47,9 | 34,6 |
| 7 | ЗШС (ТЭЦ-10) | 2,07 | 1,99 | 1,82 | 77,0 | 54,0 | 45,6 |
| 8 | Зола-унос (Ново-Иркутская) | 2,08 | 2,00 | 1,86 | 61,6 | 59,3 | 54,9 |
| 9 | Зола-унос (Усть-Илимск ТЭЦ) | 2,02 | 1,97 | 1,96 | 63,0 | 62,0 | 40,2 |

На основании данной работы можно заключить, что некоторые из исследованных зол-уноса и ЗШС ТЭС ОАО «Иркутскэнерго», являются ценными сырьевыми материалами, которыми можно замещать часть цемента, используя их в качестве кремнезёмистого компонента. В небольших количествах они практически не влияют на прочность портландцемента несмотря на повышенные пустотность и водопотребность, что может быть объяснено наличием взаимодействия между компонентами зол и продуктов гидратации портландцемента, учитывая химический состав зол [8].

Список использованных источников

1. Уфимцев В.М., Капустин Ф.Х., Пьячев В.А. Техногенное сырье в производстве цемента: вчера, сегодня, завтра // Технологии бетонов, 2012, № 1-2. – С. 22-25.
2. Ильичев В.А., Карпенко Н.И., Ярмаковский В.Н. О развитии производства материалов на основе вторичных продуктов промышленности // Строительные материалы, 2011, № 4. – С. 36-42.
3. Жарко В.И., Гузь В.А., Кабанов А.А. и др. Сырьевая база вторичных ресурсов в производстве строительных материалов. Alitinform: Международное аналитическое обозрение. Цемент. Бетон. Сухие смеси, 2011, № 2 (19). – С. 11-27.
4. Бикбау М.Я. Производство цемента в России. Куда идти? // Цемент и его применение, 2008, № 5. – С. 149-153.
5. Гузь В.А., Жарко В.И., Кабанов А.А., Высоцкий Е.В. Производство цемента и рынок России в 2011 г. // Цемент и его применение, 2012, № 1. – С. 24-29.
6. Комаров С.М. Цивилизация старьёвщика // Химия и жизнь-XXI век, 2013, № 12. – С. 2-7.
7. Винокуров А.М., Суходолов А.П. Экономика Иркутской области: в 4 т. – Иркутск: Вост. Сиб. кн. изд-во, 1998, 1999, 2002, 2005.

8. Боженов П.И. Комплексное использование минерального сырья и экология: Учеб. пособие. – М.: Изд-во АСВ, 1994. – 264 с.
9. Галибина Е.А. Автоклавные строительные материалы из отходов ТЭЦ. – Л.: Стройиздат. Ленинградское отделение, 1986. – 128 с.

Makarenko S.V. – candidate of technical sciences, associate professor

E-mail: makarenko_83_07@mail.ru

National Research Irkutsk State Technical University

The organization address: 664074, Russia, Irkutsk, Lermontov st., 83

Baishev D.I. – student

E-mail: danielbaishev@gmail.com

Khohryakov O.V. – candidate of technical sciences, associate professor

E-mail: olvik@list.ru

Khozin V.G. – doctor of technical sciences, professor

E-mail: khozin@kgasu.ru

Kazan State University of Architecture and Engineering

The organization address: 420043, Russia, Kazan, Zelenaya st., 1

Fly ashes and ash-slag mixes influence of «Irkutskenergo» Open Joint Stock Company's thermal power plants on cement properties

Resume

In this paper the results of research of Fly ashes and ash-slag mixes influence of «Irkutskenergo» Open Joint Stock Company's thermal power plants as mineral additives to Portland cement-made composites are performed. It is set that many of the studied ashes are useful as mineral filler for making cement-based compositions with extra properties and that they have optimal dosage about 30 % for compressive strength improvement in comparison with Ordinary Portland Cement, although they have lower density and increased amount of required water for reaching same cement paste thickness. This fact could be basically explained by the chemical reaction between Portland cement and ashes components. Properties of these ashes are also performed in this article, not including only basic technical parameters, as grinding fineness, density etc., but chemical consist, which allows to appreciate rationality of using them as mineral fillers. For most of the ashes major grindability without grinding intensifier admix is set.

Keywords: portland cement, ash, grinding fineness, normal thickness, compressive strength.

Reference list

1. Ufimtcev V.M., Capustun F.H., Pyachev V.A. Anthropogenic raw materials in cement industry: yesterday, today, tomorrow // Tehnologii betonov, 2012, № 1-2. P. – 22-25.
2. Iljichev V.A., Carpenko N.I., Yarmakovskiy V.N. About development of recycled materials-based industry of construction materials // Stroitelnye materialy, 2011, № 4. – P. 36-42.
3. Jarko V.I., Guz V.A., Cabanov A.A. et al. Raw materials base of industry of construction materials/ Alitinform: mejdunarodnoe analiticheskoe obozrenie: cement, beton, suhie smesi, 2011, № 2 (19). – P. 11-27.
4. Bichau M. Ya. Cement industry in Russia. Where to go? // Cement i ego primeneniye, 2008, № 5. – P. 149-153.
5. Guz V.A., Jzarko V.I., Cabanov A.A., Visotcky E.V. Russia cement industry in 2011. // Cement I ego primeneniye, 2012, № 1. – P. 24-29.
6. Komarov S.M. Civilization of junkman // Khimia I jzizn – XXI vek, 2013, № 12. – P. 2-7.
7. Vinocurov A.M., Sukhodolov A.P. Economy of the Irkutsk region: in 4 parts-Irkutsk: East.-Sib. Publishers, 1998, 1999, 2002, 2005.
8. Bojzenov P.I. Complex using of mineral raw materials and ecology: Tutorial book. – M.: Publishers ASV, 1994. – 264 p.
9. Galibina E.A. Autoclave construction materials from thermal energy plants vaste. – L.: Stroyizdat. Leningrad detachment, 1986. – 128 p.