

<https://doi.org/10.3176/oil.1992.1.07>

УДК 662.613

*Я. И. СИДОРОВИЧ, С. Ю. ТЕРЛЫГА, Е. В. МАРТЫНЕЦ,
А. С. БЕССОНОВ, Е. П. АНДРЕЕВА, Л. П. КОЗЛОВА,
В. В. ШАРИКОВ*

ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЗОЛЫ КАШПИРСКИХ СЛАНЦЕВ В ПРОИЗВОДСТВЕ БЕТОННЫХ КОНСТРУКЦИЙ

*Ya. SIDOROVICH, S. TERLYGA, E. MARTYNETS,
A. BESSONOV, E. ANDREEVA, L. KOZLOVA,
V. SHARIKOV*

POSSIBILITIES OF KASHPIR SHALES ASH USE IN CONCRETE CONSTRUCTIONS

По основным качественным показателям — содержанию несвязанных CaO и MgO, SO₃, а также стекловидной фазы — зóлы, образующиеся при сжигании твердых топлив на тепловых станциях, весьма различны. Так, некоторые разновидности зóлы могут содержать даже более 10 % свободного CaO [1—6].

Как известно, во многих странах для производства бетона допускается использовать зóлу, содержащую не более 5 % несвязанных CaO и MgO, а при изготовлении ответственных конструкций эти требования еще жестче. Основная причина таких ограничений — опасность гидратации названных оксидов в затвердевшем бетоне, поскольку их новообразования способны к объемному расширению, что становится причиной разрушения железобетонных конструкций.

Однако такие требования к золам по содержанию свободных CaO и MgO не всегда оправданы, так как опасность представляет не наличие этих оксидов как таковых, но их гидратационная способность, которая может быть различной. Так, свободные CaO и MgO зóлы низкотемпературного сжигания твердых топлив ($T < 1100^\circ\text{C}$) имеют высокую реакционную способность, и поэтому их гидратация обычно почти полностью завершается по истечении 1—2 ч, то есть в период пластического состояния бетона, и, следовательно, не может вызывать деструкции затвердевшего бетона. К тому же деструктивное действие зол, которые содержат малоактивную «пережженную» известь, образующуюся при факельном, высокотемпературном сжигании топлива, можно нейтрализовать путем специальной обработки.

Зо́лы Сызранской ТЭЦ, образующиеся при факельном сжигании кашпирских горючих сланцев при температуре 1050—1070 °С, содержат высокорекреакционный свободный CaO, который почти полностью гидратируется в течение 1 ч с момента начала контакта с водой, что в итоге, благодаря образованию новых фаз гидросиликатов в процессе гидротермальной обработки, способствует улучшению эксплуатационных характеристик бетонных конструкций (таких, как прочность, водонепроницаемость, атмосферостойкость и др.). Кроме того, в золе кашпирских сланцев преобладают сульфаты кальция, корродирующее действие которых на стальную арматуру имеет место только во время гидротермальной обработки [1, 2].

Основные показатели качества зóлы электрофильтров кашпирских сланцев следующие:

Влажность	0,48 %
Остаток на сите	13,5 %
Содержание:	
свободного CaO	4,38 %
SO ₃	3,51 %
П. п. п.	4,73 %
Объемная масса	830 кг/м ³
Плотность	2,5 г/см ³
Удельная поверхность	3700 см ² /г

Оптическими исследованиями установлено, что в золе содержится около 30 % стеклофазы в виде мелких сферолитов.

Содержание оксидов, %:

SiO ₂	38,45	MgO	2,42
Al ₂ O ₃	10,62	K ₂ O	2,01
Fe ₂ O ₃ + FeO	6,98	Na ₂ O	1,09
TiO ₂	0,38	П. п. п.	0,45
MnO	0,10	P ₂ O ₅	0,41
CaO	27,73	SO ₃	3,72

В публикуемой статье описывается исследование возможностей использовать охарактеризованную выше золу при изготовлении бетона. В работе использовали портландцемент М 400 с клинкером следующего состава (клинкерные минералы обозначены символами, принятыми в цементной промышленности), %:

C ₃ S	61,53—62,55	C ₃ A	6,60—7,84
C ₂ S	18,27—18,64	C ₄ AF	12,19—12,36

Золу смешивали с портландцементом в различных пропорциях и определяли прочность образцов (табл. 1). Оказалось, что при нормальном твердении цемента, содержащего до 20 % золы, прочность его (возраст 28 сут) не зависит от доли золы. При более высоком содержании золы наблюдается тенденция к снижению прочности. В то же время при гидротермальной обработке, смешанные образцы, содержащие не более 30 % золы, приобретают большую прочность, чем у образцов из одного только портландцемента.

Таблица 1. Влияние добавки золы на прочность растворных образцов
Table 1. Ash admixture effect on concrete samples strength

Состав вяжущего, % Binder composition, wt.-%		В/Ц W/C	Прочность при сжатии/изгибе, МПа Strength under the compression/bending, MPa	
Портланд-цемент Portland cement	Зола Ash		Нормальное твердение (28 сут) Normal hardening (28 days)	Пропарка Steam curing
100	—	0,38	48,6/7,1	28,7/4,5
90	10	0,40	48,4/7,2	34,2/5,9
80	20	0,41	48,0/6,9	33,5/4,7
70	30	0,41	42,3/6,7	28,8/4,6
60	40	0,42	33,8/6,2	26,8/4,5

Это объясняется синтезом в процессе гидротермальной обработки новых фаз гидросиликатов и гидроалюминатов кальция, что приводит к уплотнению бетонов. Факт образования этих минералов подтверждается рентгенофазовыми исследованиями, а также пуццулановой активностью золы, которая оценивается по поглощению Ca(OH)₂ и составляет в данном случае 37 мг Ca(OH)₂/г золы.

Данные кинетики связывания в продуктах гидратации бетонов Ca(OH)₂, образующегося в результате гидролиза клинкерных мине-

Таблица 2. Содержание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в продуктах гидратации цементного камня, %
 Table 2. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ content at the concrete stone hydration products, %

Состав вяжущего, % Binder composition, %		Возраст, сут Age, days		Пропаривание Steam curing
Портландцемент Portland cement	Зола Ash	3	28	
100	—	1.96	3.60	3.20
80	20	1.89	3.04	2.80

ралов портландцемента и золопортландцемента в возрасте 3 и 28 сут, а также после пропарки приведены в табл. 2.

Содержание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в продуктах гидратации бетонов из портландцемента и золопортландцемента (20 % золы) в начальный период гидратации (3 сут) почти одинаково, а через 28 сут в естественных условиях твердения и при пропарке доля свободного $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в большей степени уменьшается там, где содержится зола, что является дополнительным подтверждением наличия в золе активных центров, в частности SiO_2 , способных связывать гидроксид кальция.

Все это свидетельствует о том, что свободные CaO и MgO , в тех пределах, в которых они присутствуют в рассматриваемых золах, не должны отрицательно сказываться на свойствах бетонов при условии, что содержание такой золы не превышает 20 % по массе 50 цемента.

Значительное содержание в золах несвязанного CaO (до 5 %) вызвало необходимость исследовать влияние золы на неравномерность изменения объема цементных образцов после пропарки и автоклавной обработки. Исследовались образцы, содержащие от 10 до 80 % золы. Установлено, что образцы цементов, содержащие 10—20 и 50 % золы не проявляют каких-либо признаков деструкции. И лишь при более высоком содержании золы в образцах наблюдаются трещины в виде сеток. При автоклавной обработке цементных балочек, содержащих 20 % золы, также не обнаружено деформаций.

Полученные результаты стали основанием для промышленных испытаний золы в производстве «легких» и «тяжелых» бетонов в условиях Саратовского ДСК. Были использованы составы, содержащие 10 и 20 % золы, а для сравнения — один портландцемент. Из смесей

Таблица 3. Основные свойства промышленных бетонов
 Table 3. Main properties of industrial concretes

Расход цемента, кг/м ³ бетона Cement rate, kg per 1 m ³ of concrete		В/Ц W/C	Предел прочности на сжатие после пропаривания, МПа Limits of strength under compression after steam curing, MPa
Цемент Cement	Зола Ash		
Тяжелый бетон М200 (осадка конуса 5—6 см) Heavy-weight concrete M200 (cone setting 5—6 cm)			
354	—	0.55	14.85
327	37	0.52	21.36
292	72	0.54	17.50
Легкий бетон М100 (осадка конуса 2—3 см) Light-weight concrete M100 (cone setting 2—3 cm)			
220	—	0.64	8.28
200	20	0.58	10.0
182	40	0.63	9.68

были заформованы основные несущие и ограждающие детали крупнопанельного дома: лестничные марши, пустотные панели перекрытия из железобетона марки 200 и ограждающие панели из керамзитобетона марки 100. Основные свойства этих бетонов приведены в табл. 4. Прочность на сжатие (после пропарки) бетонных образцов, содержащих золу, на 15—40 % выше, чем образцов из одного портландцемента.

Резюмируя изложенное можно заключить, что использование при изготовлении бетонных изделий золы от сжигания (при температуре 1050—1070 °С) кашпирских сланцев на Сызранской ТЭЦ в относительном количестве до 20 %, не вызовет каких-либо аномальных явлений в твердеющем цементном камне и может быть рекомендовано для других бетонных предприятий.

SUMMARY

Ash formed by low-temperature (not higher than 1050—1070 °C) jet-burning of Kashpir oil shale at the Syzran thermal plants contains 4.38 % free CaO and 3.51 % SO₃. When forming the ash-containing concrete, Kashpir shales ash CaO, which has high reactionability, is hydrated almost completely within one hour starting from the moment of the mixture's contact with water, i. e. during the period of concrete plastification. Thus, the ash CaO cannot initiate any destruction process in the hardened concrete.

Moreover, during steam curing of the ash-containing concrete, new hydrated calcium silicate and aluminate phases are formed that result in the improvement of the concrete construction operation characteristics. The corroding effect of calcium sulphates prevailing in ash is possible only during the process of steam curing.

Samples consisting of portland cement and the above-mentioned ash were investigated by standard methods. As it is seen from Table 1, addition of up to 20 % of ash in the case of concrete normal hardening and up to 30 % of ash in the case of steam curing does not affect the concrete strength.

The ash studied is characterized by high pozzolanic activity: Ca(OH)₂ absorption is 37 mg per 1 g of ash. Table 2 demonstrates the higher reduction of free Ca(OH)₂ content in the hardened ash-containing concrete as compared with pure portland cement concrete.

Because of the high free CaO content (up to 5 %), the effect of the addition of ash on volume changes of concrete samples after steam curing and autoclaving was investigated. In the presence of ash, cement stone strength increases. Samples containing up to 50 % of ash showed no destruction symptoms.

Commercial scale tests were carried out at the Saratov house-building plant. The strength of various ash-containing mortar samples was 15—40 % higher as compared with the controls (Table 3).

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов Н. А. Легкие бетоны с применением зол электростанций. — М., 1986.
2. Новопашин А. А. Минеральная часть поволжских сланцев. — Куйбышев, 1973.
3. Кикас В. Х., Хапин Э. Н., Лоуе Н. А. Эффективные зольные цементы на основе летучих зол твердых топлив // 6-й междунар. конгр. по химии цемента. Цементы и их свойства. М., 1976. Т. 3. С. 112—115.
4. Энгин З. В., Яшина Е. Т., Лепешенкова Г. Г., Рязанцева Н. З. О гидратации и твердении цементов с золой // Там же. С. 95—99.

5. Галибина Е. А. Автоклавные строительные материалы из отходов ТЭЦ. — Л., 1986.
6. Orik I. P. Ash utilization after combustion and thermal processing of Estonian (kukersite) oil shale // Oil Shale. 1989. V. 6, No. 3. P. 270—281.

Институт геологии
и геохимии горючих
ископаемых
Украинской академии наук
г. Львов

Ukrainian Academy of Sciences,
Institute of Geology
and Geochemistry
of Combustible Fuels
Lvov

Представил И. Эпик
Поступила в редакцию
26.02.90

Presented by I. Orik
Received
26 February 1990