

УДК 691.327:666.973.2:662.613.11

А.Ф. КОСАЧ, М.А. РАЩУПКИНА, Г.А. ПЕДУН, Р.Б. КУРБАНОВА

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ЗОЛОМИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

Представлена оценка активированных зол гидроудаления. Исследован цементный камень на золоцементном вяжущем. Рассмотрены варианты технологии активации зол гидроудаления путем увеличения удельной поверхности дисперсной фазы для производства золоцементного вяжущего различного назначения. Показано, что применение наноразмерных частиц от 40 до 750 нм зол гидроудаления позволяет увеличить прочностные характеристики от 29 до 47 % на золоцементном вяжущем.

Ключевые слова: золы гидроудаления, золоцементное вяжущее, наномодификатор.

DOI 10.32683/0536-1052-2020-743-11-42-50

Введение. Основным требованием, обеспечивающим успешное применение зол гидроудаления ТЭЦ, является стабильность их физико-химических показателей в явной или скрытой способности проявлять пуццолановую активность с продуктами гидратации цемента, способность при обычных температурах связывать гидроксид кальция с образованием нерастворимых соединений [1, 2].

Под воздействием высоких температур и быстром охлаждении шлакового расплава водой в расплаве принудительно останавливается движение молекул, атомов и ионов, что не позволяет им найти свое место, отвечающее плотной упаковке упорядоченной структуры. При этом 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 чем и проявляются скрытые вяжущие свойства стекловидных (аморфная структура) зол гидроудаления. Переход SiO_2 и Al_2O_3 в метастабильное состояние обуславливает их повышенную растворимость, а снижение размера состава ультрадисперсных частиц золы гидроудаления повышает удельную поверхность и, как следствие, поверхностную энергию, что увеличивает физико-химическую активность [3, 4].

Уже сейчас известны явления самоорганизации наноструктурированных объектов, в которых участвуют процессы самоорганизации веществ на атомно-молекулярном уровне, позволяющие создать уникальные объекты без внешнего влияния [5].

В связи с этим цель исследований состоит в получении цементного камня с высокими физико-механическими показателями за счет модификатора, с использованием ультрадисперсных зол гидроудаления.

© Косач А.Ф., Рашупкина М.А., Педун Г.А., Курбанова Р.Б., 2020

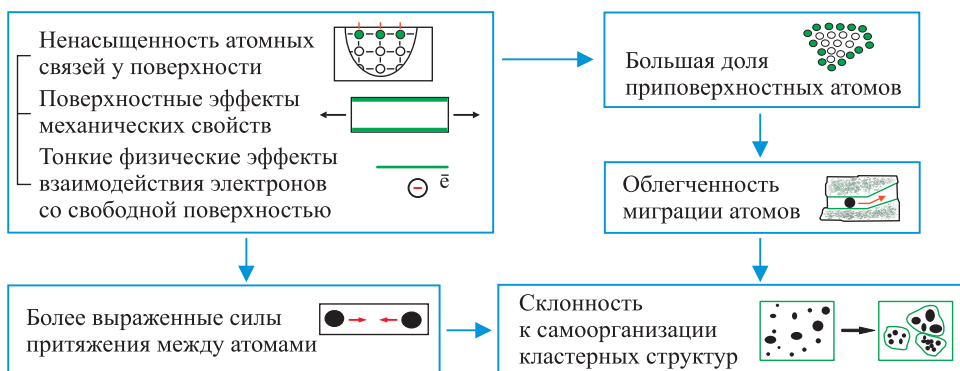


Рис. 1. Склонность к самоорганизации кластерных структур в результате физических контактов коагуляционной структуры цементного геля

Теоретический анализ. В области наноразмерного масштаба частицы имеют качественные эффекты, определяемые зависимостью химических и физических свойств от соотношения числа атомов в приповерхностных и внутренних объемах частиц. Такие частицы и их ансамбли приобретают иную физико-химическую и механохимическую активность, в силу чего могут принципиальным образом изменять процессы синтеза структурообразования и менять термодинамическую и энергетическую обстановку в дисперсной системе, какой является структура золоцементного камня (рис. 1). Эффект от введения наноразмерных частиц заключается в том, что в наносистеме образуется не только дополнительная граница раздела фаз, но и носители квантово-механических проявлений [6, 7].

Эти гидраты представлены в виде мельчайших частиц – субмикросталлов – с размерами меньше 0,1 мкм; они создают в прослойках между гидратированными зёрнами 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) [8, 9].

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. 2) [10, 11].

В общей постановке задачи в разработке наносистемы следует рассматривать структурообразующие и технологические аспекты, отражающие процессы и механизмы форми-

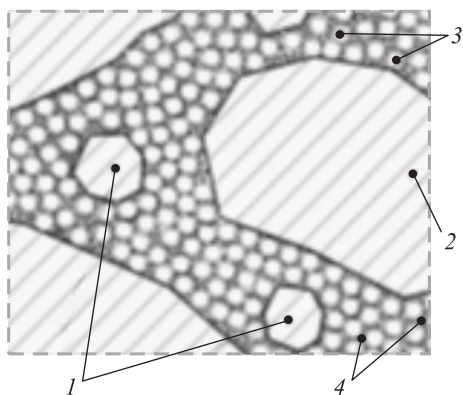


Рис. 2. Наноструктурирование мелкозернистого бетона

1 – частицы цемента; 2 – частицы песка; 3 – ультрадисперсные активированные частицы зол гидроудаления (10^4 – 10^2 нм); 4 – продукты гидратации клинкерных составляющих и пленочная вода + хим. добавки (<100 нм)

рования структуры, а также совместимости поверхностной энергии наноразмерных частиц с химическими добавками и технологией введения наномодификаторов в структуру бетонной смеси, что является результатом повышения плотности упаковки наносистемы дисперсных частиц и химическому участию наноразмерных частиц в гетерогенных процессах фазообразования гидратных соединений и самоорганизации веществ на атомно-молекулярном уровне. Такая возможность определяется как химико-минералогическим составом частиц, так и высокими значениями удельной площади их поверхности и, как следствие, удельной поверхностной энергией. Все это позволит не только заполнить микропористость цементного камня, но и значительно снизить количество капиллярно-связанной и свободной воды, уплотнив при этом наносистему гидратных образований [12].

Также на стадии коагуляционного периода наноразмерные частицы выступают в роли подложки кристаллических затравок центров кристаллизации. Важнейшими факторами реализации данного механизма являются физико-химические свойства наноразмерных частиц и их размер, который определяет длительность работы механизмов и концентрацию наноразмерных частиц в единице объема твердеющей системы золоцементного камня [13].

Результаты исследований. В данной работе активация зол гидроудаления осуществлялась по механическому, механогидравлическому и механо-гидрохимическому способам активации, в центробежной дисковой установке непрерывного действия.

При первом способе осуществляется только механическая активация. При втором – механическая, гидравлическая, турбулентная и акустическая

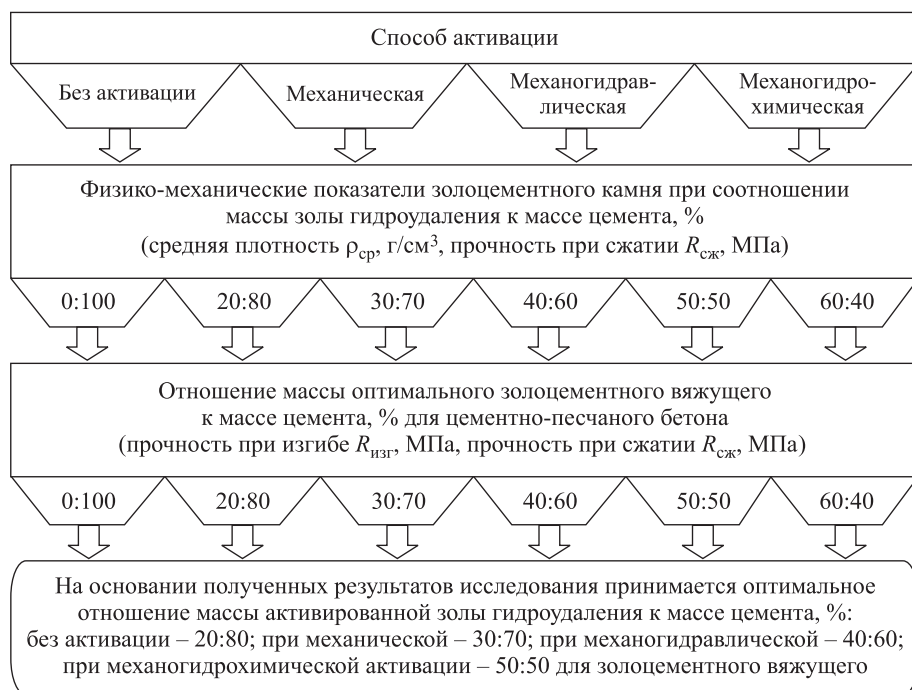


Рис. 3. Структурная схема исследования физико-механических показателей золоцементного камня

активации. При механогидрохимическом способе в качестве реагента применялась пластифицирующая добавка Мегалит С-3 МЛ в водном растворе ($\rho_{H_2O+C-3ML} = 1,15 \text{ кг/м}^3$).

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).

В ходе эксперимента применялись следующие материалы:

1. Вяжущее вещество – портландцемент ПЦ400 Д20 производства Искитимского цементного завода (г. Новосибирск). Истинная плотность – $2950\text{--}3150 \text{ кг/м}^3$, нормальная густота цементного теста – 24 %, удельная поверхность – $215\text{--}255 \text{ м}^2/\text{кг}$.

2. Зола гидроудаления Омской ТЭЦ-5 (табл. 1).

3. Песок гидронамывной с р. Иртыш Николаевского карьера г. Омска со следующими характеристиками: $M_k = 1,9\text{--}2,1$; истинная плотность – 2635 кг/м^3 ; средняя плотность – 2550 кг/м^3 ; насыпная плотность – 1530 кг/м^3 .

Таблица 1. Содержание оксидов кремния и металлов золы гидроудаления

Содержание оксидов, мас. %									
TiO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	П.п.п
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

Для определения содержания и размеров ультрадисперсных частиц золы гидроудаления, полученных в результате активации, применяли лазерный анализатор «MicroSizer 201». Полученные результаты весового распределения частиц зол гидроудаления до и после активации показывают, что количество ультрадисперсных частиц золы гидроудаления размером от 300–1000 нм составляет 17–19 % (рис. 4).

Испытания образцов производили в лаборатории «Институт новых технологий и автоматизации промышленности строительных материалов ИНТА-СТРОЙ» г. Омска. Прочность золоцементного камня определялась на образцах, приготовленных из золоцементного теста нормальной густоты

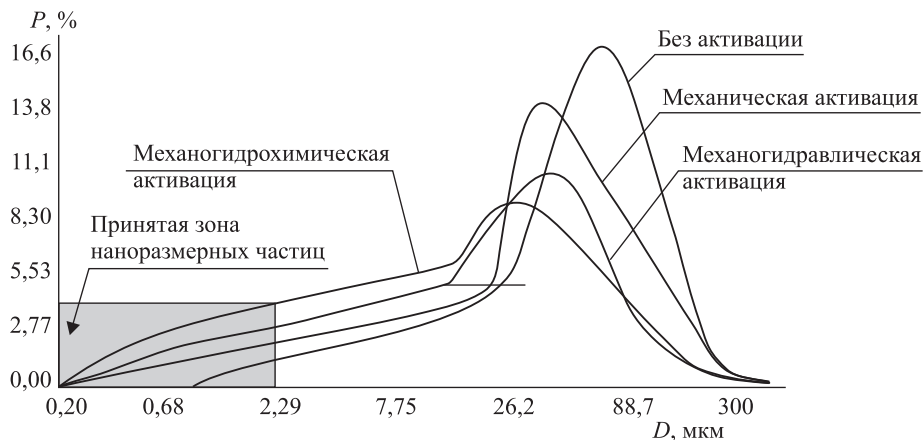


Рис. 4. Дисперсность и содержание частиц активированных зол гидроудаления на лазерном анализаторе «MicroSizer 201»

в количестве 12 штук размером 2×2×2 см, для каждого состава согласно структурной схеме исследования. Физико-механические показатели полученных образцов определялись в возрасте 28 сут. Результаты представлены в табл. 2.

Прочность образцов балок размером 4×4×16 см формовалась из пескобетона нормальной густоты, на оптимальном золоцементном вяжущем по структурной схеме исследования. Испытания проводились согласно требованиям ГОСТ 10180–2012. Прочность образцов при изгибе $R_{изг}$ и при сжатии $R_{сж}$ определялась на прессе «Matest». Прочность золоцементного камня при оптимальном золоцементном отношении массы золы к массе цемента без активации (20:80) увеличивается на 32 %; при механической активации (30:70) – на 34 %; при гидравлической активации (40:60) – на 47 % и при гидрохимической активации (50:50) увеличивается на 55 %. В золоцементном пескобетоне нормальной густоты прочность при изгибе и сжатии увеличилась соответственно на 44,4 и 47,0 % (табл. 3).

На основании полученных результатов при оптимальном золоцементном отношении массы зол гидроудаления к массе цемента в пескобетоне нормальной густоты на оптимальном золоцементном вяжущем прочность при изгибе и сжатии увеличилась соответственно на 44,0 и 47,0 %.

Т а б л и ц а 2. Физико-механические показатели золоцементного вяжущего

Способ активации	Физико-механические показатели золоцементного камня	Отношение массы активированной золы к массе цемента для цементного камня, %					
		0:100	20:80	30:70	40:60	50:50	60:40
Без активации Ср. размер D_{27} мкм Удельная поверхность 979 см ² /г	Ср. плотность $\rho_{ср}$, кг/м ³	2375	2301	2273	2217	2171	2117
	Прочность при сжатии $R_{сж}$, МПа	51,8 100 %	68,7 132 %	67,3 130 %	60,6 117 %	55,4 107 %	50,1 114 %
Механическая активация Ср. размер D_8 мкм Уд. поверхность 2822 см ² /г	Ср. плотность $\rho_{ср}$, кг/м ³	2379	2307	2260	2235	2141	2097
	Прочность при сжатии $R_{сж}$, МПа	52,1 100 %	68,8 132 %	71,4 137 %	70,9 136 %	64,9 129 %	67,4 125 %
Механогидравлическая активация $\rho_{ж} = 1$ г/см ³ Ср. размер D_4 мкм Уд. поверхность 5284 см ² /г	Ср. плотность $\rho_{ср}$, кг/м ³	2384	2312	2285	2217	2146	2107
	Прочность при сжатии $R_{сж}$, МПа	52,3 100 %	67,1 136 %	68,9 139 %	72,9 147 %	71,7 143 %	64,9 132 %
Механохимическая активация (вода + добавка) $\rho_{ж} = 1,15$ г/см ³ Ср. размер D_2 мкм Уд. поверхность 7249 см ² /г	Ср. плотность $\rho_{ср}$, кг/м ³	2389	2317	2270	2223	2151	2103
	Прочность при сжатии $R_{сж}$, МПа	52,2 100 %	75,7 145 %	77,3 148 %	79,7 153 %	80,9 155 %	79,3 149 %

Таблица 3. Физико-механические показатели пескобетона нормальной густоты на оптимальном золоцементном вяжущем

Способ активации	Физико-механические показатели золоцементно-песчаного бетона	Отношение массы оптимального золоцементного вяжущего к массе цемента, % для пескобетона нормальной густоты					
		0:100	20:80	30:70	40:60	50:50	60:40
Без активации Ср. размер D_{27} мкм Удельная поверхность 979 см ² /г	Прочность при изгибе $R_{изг}$, МПа	14,5	19,7	18,7	18,1	17,7	16,1
		100 %	129 %	126 %	125 %	122 %	110 %
	Прочность при сжатии $R_{сж}^{ср}$, МПа	40,8	57,5	55,1	51,8	49,4	46,0
		100 %	135 %	130 %	127 %	125 %	121 %
Механическая активация Ср. размер D_8 мкм Уд. поверхность 2822 см ² /г	Прочность при изгибе $R_{изг}$, МПа	14,9	18,0	21,7	20,1	19,4	18,3
		100 %	121 %	138 %	135 %	130 %	127 %
	Прочность при сжатии $R_{сж}^{ср}$, МПа	41,7	51,3	58,9	55,0	53,1	47,1
		100 %	126 %	135 %	132 %	125 %	120 %
Механогидравлическая активация $\rho_{ж} = 1$ г/см ³ Ср. размер D_4 мкм Уд. поверхность 5284 см ² /г	Прочность при изгибе $R_{изг}$, МПа	14,7	19,0	19,8	21,6	20,4	19,5
		100 %	130 %	135 %	139 %	137 %	131 %
	Прочность при сжатии $R_{сж}^{ср}$, МПа	42,1	55,2	56,5	58,1	56,8	53,7
		100 %	129 %	134 %	138 %	135 %	130 %
Механогидрохимическая активация (вода + добавка) $\rho_{ж} = 1,15$ г/см ³ Ср. размер D_2 мкм Уд. поверхность 7249 см ² /г	Прочность при изгибе $R_{изг}$, МПа	14,8	19,2	21,1	23,0	26,9	24,3
		100 %	123 %	137 %	140 %	144 %	139 %
	Прочность при сжатии $R_{сж}^{ср}$, МПа	42,5	56,1	57,4	58,7	66,1	59,7
		100 %	124 %	138 %	141 %	147 %	145 %

Закключение. Использование зол гидроудаления с применением предложенных технологий их активации позволит улучшить структуру цементного камня за счет повышения плотности упаковки и химической активности наноразмерных частиц в процессах фазообразования гидратных соединений, что снизит межзерновую пустотность между непрогидратированными зёрнами цемента и улучшит физико-механические характеристики цементного камня.

Применение наноразмерных частиц (от 40 до 450 нм) зол гидроудаления в количестве 15–20 % позволяет экономить до 40 % цемента или повысить прочность при изгибе и сжатии до 44 и 47 % соответственно.

Введение золы гидроудаления с рациональным зерновым составом может повысить однородность бетонной смеси, снизить расход цемента и решить проблему утилизации золы гидроудаления.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Коротких Д.Н. О требованиях к наномодифицирующим добавкам для высокопрочных цементных бетонов // Нанотехнологии в строительстве: науч. Интернет-журнал. 2009. № 2.

2. *Косач А.Ф., Ращупкина М.А., Кузнецова И.Н.* Влияние наноразмерного модификатора на основе зол гидроудаления Омской ТЭЦ на свойства цементного камня // Вестн. СибАДИ. 2016. № 4 (50). С. 114–120.
3. *Косач А.Ф., Данилов С.В., Гутарева Н.А., Коротаев М.А.* Влияние использования наноразмерных цементно-кремнеземистых систем на прочностные характеристики цементного камня // Нанотехнологии в строительстве: науч. Интернет-журнал. 2014. № 3.
4. *Вавренюк С.В., Орентлихер Л.П.* Современные методы гидроизоляции строительных конструкций материалами на цементной основе // Сб. трудов 6-го международного. Азиатско-Тихоокеанского симпозиума по шельфовой механике. Владивосток, 2004.
5. *Балоян Б.М., Колмаков А.Г., Алымов М.И., Кротов А.М.* Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения: учеб. пособие. М., 2007. 125 с.
6. *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.
7. *Сивков С.П.* Современные аспекты процессов структурообразования при гидратации цементов // Тр. МНТК «Наука и технология силикатов». М., 2003.
8. *Ахвердов И.Н.* Основы физики бетона: учеб. для вузов. М.: Стройиздат, 1981. 464 с.
9. *Лесовик В.С.* О развитии научного направления «Наносистемы в строительном материаловедении» // Строит. материалы. 2006. № 28. С. 18–20.
10. *Шмитько Е.И., Крылова А.В., Шаталова В.В.* Химия цемента и вяжущих веществ // Проспект науки. СПб., 2006. 206 с.
11. *Шейнфельд А.В.* Органоминеральные модификаторы как фактор, повышающий долговечность железобетонных конструкций // Бетон и железобетон. 2014. № 3. С. 16–21.
12. *Тимашев В.В., Сычева И.И., Никонова Н.С.* Структура самоармированного цементного камня // Избр. тр. Синтез и гидратация вяжущих материалов. М.: Наука, 1986. С. 390–400.
13. *Кузнецова И.Н.* Влияние химического и минерального состава цемента на теплоизоляционные свойства пенобетона: дис. ... канд. техн. наук. Новосибирск, 2009.

Косач Анатолий Федорович, д-р техн. наук, проф.; E-mail: a_kosach@ugrasu.ru
Югорский государственный университет, г. Ханты-Мансийск

Ращупкина Марина Алексеевна, канд. техн. наук, доц.;
E-mail: rma.sibadi@yandex.ru

Сибирский государственный автомобильно-дорожный университет (СибАДИ),
г. Омск

Педун Геннадий Алексеевич, асп.; E-mail: pedun_ga@mail.ru

Сибирский государственный автомобильно-дорожный университет (СибАДИ),
г. Омск

Курбанова Разият Багаудтиновна, асп., E-mail: kurbanovarb@yandex.ru
Югорский государственный университет, г. Ханты-Мансийск

Получено после доработки 15.10.2020

Kosach Anatoliy Fedorovich, DSc, Professor; E-mail: a_kosach@ugrasu.ru
Yugra State University, Khanty-Mansiysk, Russia

Rashchupkina Marina Alekseevna, PhD, Ass. Professor; E-mail: rma.sibadi@yandex.ru
Siberian State Automobile and Highway University (SibADI), Omsk, Russia

Pedun Gennadiy Alekseevich, Post-graduate Student; E-mail: pedun_ga@mail.ru
Siberian State Automobile and Highway University (SibADI), Omsk, Russia
Kurbanova Raziyat Bagaudtinovna, Post-graduate Student;
E-mail: kurbanovarb@yandex.ru
Yugra State University, Khanty-Mansiysk, Russia

ASSESSMENT OF THE EFFECT OF HIGHLY DISPERSED GOLD MINERAL RAW MATERIALS ON THE PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF CEMENT STONE

The article provides an assessment of activated ash from hydroremoval of Omsk TPPs. Cement stone on ash-cement binder is studied. The variants of technology for activation of hydraulic ash by increasing the specific surface of the dispersed phase for the production – ash-cement binder for various purposes are considered. Application of nano-sized particles from 40 to 750 nm of hydraulic ash enables to increase strength characteristics from 29 to 47 % on the optimal ash-cement binder.

Key words: hydraulic ash, ash-cement binder, nanomodifier.

REFERENCES

1. *Korotkikh D.N.* O trebovaniyakh k nanomodifitsiruyushchim dobavkam dlya vysokoprochnykh tsementnykh betonov [On the requirements for nanomodifying additives for high strength cement concrete]. *Nanotekhnologii v stroitel'stve: nauchnyy Internet-zhurnal [Nanotechnology in Construction: Scientific Internet-Journal]*. 2009. No. 2. (in Russian)
2. *Kosach A.F., Rashchupkina M.A., Kuznetsova I.N.* Vliyaniye nanorazmernogo modifikatora na osnove zol gidroudaleniya Omskoy TETs na svoystva tsementnogo kamnya [Effect of nanosize modifier based on ash of hydroremoval of Omsk thermal power plant on the properties of cement stone]. *Vestnik SibADI [Bulletin of SibADI]*. 2016. No. 4 (50). Pp. 114–120. (in Russian)
3. *Kosach A.F., Danilov S.V., Gutareva N.A., Korotaev M.A.* Vliyaniye ispol'zovaniya nanorazmernykh tsementno-kremnezemistykh sistem na prochnostnyye kharakteristiki tsementnogo kamnya [Effect of the use of nanosize cement-silica systems on the strength characteristics of cement stone]. *Nanotekhnologii v stroitel'stve: nauchnyy Internet-zhurnal [Nanotechnology in Construction: Scientific Internet-journal]*. 2014. No. 3. (in Russian)
4. *Vavrenyuk S.V., Orentlikher L.P.* Sovremennyye metody gidrozolyatsii stroitel'nykh konstruktsiy materialami na tsementnoy osnove [Modern methods of waterproofing building structures with cement-based materials]. *Sbornik trudov 6-go mezhdunarodnogo Aziatsko-Tikhookeanskogo simpoziuma po shel'fovoy mekhanike [Coll. works of the 6th int. Asia Pacific Symposium. on offshore mechanics]*. Vladivostok, 2004. (in Russian)
5. *Baloyan B.M., Kolmakov A.G., Alymov M.I., Krotov A.M.* Nanomaterialy. Klassifikatsiya, osobennosti svoystv, primeneniye i tekhnologii polucheniya: uchebnoye posobiye [Nanomaterials. Classification, peculiarities of properties, application and production technology: a training manual]. Moscow, 2007. 125 p. (in Russian)
6. *Gusev B.V.* Prochnost' polidispersnogo kompozitsionnogo materiala tipa tsementnogo betona i osobennosti napryazhenno-deformirovannogo sostoyaniya takogo materiala pri deystvii szhimayushchikh nagruzok [Strength of polydisperse composite material of cement concrete type and peculiarities of the stress-strain state of such material under the action of compressive loads]. Moscow, CISN, 2003. 37 p. (in Russian)

7. *Sivkov S.P.* Sovremennyye aspekty protsessov strukturoobrazovaniya pri gidratatsii tsementov [Modern aspects of the processes of structure formation during hydration of cements]. Trudy MNTK «Nauka i tekhnologiya silikatov» [Proceedings of the MNTK «Science and technology of silicates»]. Moscow, 2003. (in Russian)
8. *Akhverdov I.N.* Osnovy fiziki betona: uchebnik dlya vuzov [Fundamentals of physics of concrete: a textbook for universities]. Moscow, Stroyizdat, 1981. 464 p. (in Russian)
9. *Lesovik V.S.* O razvitiy nauchnogo napravleniya «Nanosistemy v stroitel'nom materialovedenii» [On the development of the scientific direction «Nanosystems in building materials science»]. Stroitel'nyye materialy [Building materials]. 2006. No. 28. Pp. 18–20. (in Russian)
10. *Shmit'ko E.I., Krylova A.V., Shatalova V.V.* Khimiya tsementa i vyazhushchikh veshchestv [Chemistry of cement and binders]. Prospekt nauki [Prospect of Science]. Saint Petersburg, 2006. 206 p. (in Russian)
11. *Sheynfel'd A.V.* Organomineral'nyye modifikatory kak faktor, povyshayushchiy dolgovechnost' zhelezobetonnykh konstruktsiy [Organomineral modifiers as a factor that increases the durability of reinforced concrete structures]. Beton i zhelezobeton [Concrete and reinforced concrete]. 2014. No. 3. Pp. 16–21. (in Russian)
12. *Timashev V.V., Sycheva I.I., Nikonova N.S.* Struktura samoarmirovannogo tsementnogo kamnya [Structure of self-reinforced cement stone]. Izbrannyye trudy. Sintez i gidratatsiya vyazhushchikh materialov [Selected Works. Synthesis and Hydration of Binders]. Moscow, Nauka, 1986. Pp. 390–400. (in Russian)
13. *Kuznetsova I.N.* Vliyaniye khimicheskogo i mineral'nogo sostava tsementa na teploizolyatsionnyye svoystva penobetona: dis. ... kand. tekhn. nauk [Influence of chemical and mineral composition of cement on the thermal insulating properties of foam concrete: Diss. ... PhD]. Novosibirsk, 2009. (in Russian)