

СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

УДК 691.3:666.97

КОМПОЗИТНЫЕ ЦЕМЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ С ДРЕВЕСНОЙ ЗОЛОЙ

канд. техн. наук, доц. Л.М. ПАРФЕНОВА; Ю.В. КУЛИКОВА
(Полоцкий государственный университет)

Представлены результаты комплекса экспериментально-теоретических исследований влияния древесной золы на физико-механические свойства бетонов. Установлено, что зола увеличивает водопотребность, отдалает начало схватывания золоцементного теста, снижает тепловыделение цемента и приводит к снижению прочности цементного камня, а полиакрилонитрильная фибра позволяет компенсировать эффект снижения прочности цементного камня, вызванный введением древесной золы взамен части цемента. Определено оптимальное сочетание компонентов композитной цементной системы. Выявлено, что замена части цемента древесной золой эффективна при совместном введении с пластифицирующей добавкой «Стахемент 2000М Ж30», когда прочность бетона на сжатие выше контрольного значения на 19 %, прочность на изгиб – на 5 %; при замене цемента древесной золой в количестве 5 % от массы цемента и введением стальной фибры прочность бетона на сжатие не ниже контрольного значения.

Введение. Бережное и рациональное использование природных ресурсов в настоящее время приобретает особое значение. Решение этой актуальной проблемы предполагает разработку эффективных безотходных технологий за счет комплексного использования сырья. Наиболее рациональным направлением утилизации промышленных отходов является их использование как техногенного сырья при получении различного вида продукции, и прежде всего строительного назначения.

В Беларуси ежегодно образуется в среднем около 50 000 тонн золных отходов от сжигания различных видов твердого топлива. Почти 80 % этого объема приходится на золу от сжигания древесины, в которой содержание золы колеблется от 0,5 вес. % (на сухую массу) для мягких пород древесины, до 4...8 вес. % для коры [1; 2]. Реализация Государственной программы строительства энергоисточников на местных видах топлива приведет к увеличению потоков золных отходов до 300 000 тонн ежегодно, что составит почти 10 % суммарного годового количества коммунальных и промышленных отходов [3]. Поэтому научные разработки, связанные с вопросами утилизации зол-уноса и золошлаковых отходов тепловых электростанций в цементах и бетонах, заслуживают особого внимания.

Теоретическими и экспериментальными исследованиями [4–8] показано, что золошлаковые отходы и золы-уноса, в том числе пылевидные фракции, являющиеся отходами тепловых электростанций и котлов, дисперсные золошлаковые отходы мусоросжигательных заводов, золы от сжигания осадка сточных вод, летучие золы от сжигания твердых городских отходов могут быть использованы в производстве цемента, в качестве добавки в тяжёлых, лёгких бетонах и растворах, а также кремнеземистого компонента при изготовлении изделий из ячеистых бетонов.

Установлено [4; 5], что при изготовлении тяжелого бетона золошлаковая смесь может частично заменить цемент или песок. При этом эффективно вводить золошлаковую смесь вместо мелкозернистого песка, требующего повышенного расхода цемента. В то же время при изготовлении сборных и монолитных элементов и конструкций все большее применение находят фибробетоны, которые обладают более высокими прочностными характеристиками, ударной вязкостью, трещиностойкостью, морозостойкостью и водонепроницаемостью, износостойкостью [9]. В связи с этим изучение свойств композитных цементных систем с добавкой древесной золы, введенной взамен части цемента или песка, является актуальным.

Экспериментальные исследования. Основными характеристиками химического состава зол служат модуль основности M_0 (отношение массовых долей основных оксидов к суммарному содержанию кислотных оксидов) и силикатный модуль M_c (отношение реакционноспособного диоксида кремния к суммарному содержанию оксидов алюминия и железа).

Для основных шлаков и зол $M_0 > 1$; для слабокислых $M_0 = 0,9...1,0$; для кислых $M_0 = 0,6...0,9$; для сверхкислых $M_0 < 0,6$. Однако более целесообразно, согласно работам П.И. Боженова [10], вместо модуля основности применять коэффициент основности $K_{осн}$, который выражается следующим образом:

$$K_{осн} = \frac{(CaO + 0,93MgO + P_2O_5) - (0,55Al_2O_3 + 0,35Fe_2O_3 + 0,7SO_3 + 1,27CO_2)}{0,93SiO_2} \quad (1)$$

Соотношение компонентов золы предопределяет ее активность и вяжущие свойства. При этом основным критерием, определяющим вяжущие свойства золы, является наличие свободных оксидов кальция и магния. В работе [6] введены понятия свободной открытой, свободной закрытой и свободной суммарной извести. При этом

$$\text{CaO}_{\text{сум.св}} = \text{CaO}_{\text{откр. св}} + \text{CaO}_{\text{закр. св}} \quad (2)$$

Определено [6], что содержание свободного оксида кальция в золе пропорционально как ее основности, так и степени предварительного измельчения золы. При этом часть свободной извести закрыта для анализа без измельчения золы. Доля вскрываемой при помоле свободной извести может составлять от 30...40 до 90 %.

Таким образом, в зависимости от химического состава золы подразделяются на (низкокальциевые) кислые, и высококальциевые (основные).

Установлено [4], что кислые золы состоят в основном из реакционноспособных диоксида кремния SiO_2 с массовым содержанием не менее 25 % и оксида алюминия Al_2O_3 , при этом содержание оксида кальция не превышает 10 %, а массовая доля свободного оксида кальция $\text{CaO}_{\text{св}}$ составляет не более 1 %. Основные золы состоят в основном из реакционноспособных оксида кальция CaO , диоксида кремния SiO_2 и оксида алюминия Al_2O_3 . Массовая доля оксида кальция составляет не менее 10 %.

В бетонной смеси зола играет роль не только активной минеральной добавки, увеличивающей общее количество вяжущего, но и микронаполнителя, улучшающего гранулометрию песка и активно влияющего на процессы структурообразования бетона.

Введение наполнителей в бетонные смеси производится двумя принципиально различными способами: наполнитель вводится по объему взамен части цемента (содержание дисперсных частиц в смеси не меняется) и взамен части мелкого заполнителя – кварцевого песка (вся вводимая добавка идет на увеличение содержания дисперсных частиц в смеси).

Как считает В.К. Власов [11], увеличение количества наполнителя выше оптимального приводит к разбавлению цементного камня наполнителем, к нарушению непосредственных контактов между гранулами клинкера и уменьшению прочности.

Явление повышения прочности вяжущих при введении в их состав микронаполнителей И.М. Красный [12], помимо гидравлической активности, объясняет образованием наиболее мелкими зернами микронаполнителя (коллоидных размеров) центров кристаллизации в контактной зоне цемента.

Замещение части цемента золой приводит к уменьшению усадочных деформаций бетона, которые проявляются при снижении водопотребности бетонной смеси. Уменьшение усадки объясняется [4] тем, что зола адсорбирует из цемента растворимые щелочи и образует устойчивые, нерастворимые алюмосиликаты.

Для проведения исследований применялась подовая древесная зола сухого удаления, химический состав которой, согласно данным работы [2], представлен следующими основными оксидами: CaO – 32,6 %; MgO – 3,0 %; K_2O – 6,6 %; P_2O_5 – 0,9 %. Определение гранулометрического состава золы показало, что содержание зерен размером 0,63...0,315 мм составляет 26,2 %; 0,315...0,14 мм – 71,1 %; менее 0,14 мм – 2,7 %. Согласно ГОСТ 25592-91 [13] – это среднезернистая золошлаковая смесь, модуль крупности $M_k = 1,24$. Водопотребность золы составила 55 %, насыпная плотность 600 кг/м^3 , истинная плотность 2270 кг/м^3 .

Экспериментально установлено, что зола увеличивает водопотребность цементного теста. Введение золы в количестве 5 и 10 % соответственно увеличило водопотребность на 4,6 и 9,5 %. При замене части цемента золой начало схватывания золоцементного теста отдалось на 34 мин и 2 ч 51 мин соответственно при содержании золы 5 и 10 %. Введение золы привело к снижению прочности цементного камня. Уменьшение водоводовяжущего отношения с 0,3 до 0,25 при введении добавки «Стахемент 2000 МЖ30» позволило увеличить прочность золоцементного камня на 23,6 %.

Исследованиями, проведенными в работе [14], показано, что применение полиакрилонитрильного волокна в качестве армирующего элемента (фибры) позволяет: увеличить стойкость к истиранию на 21,7 %; повысить ударную выносливость бетона в 1,5 раза; повысить прочность при сжатии и изгибе до 6 %; уменьшить трещиностойкость бетона.

Для изучения совместного влияния добавки древесной золы и фибры на прочность и водопоглощение цементного камня использовалось планирование эксперимента. Предполагая, что в выбранных диапазонах варьирования количества золы и фибры прочность изменится линейно, выбран двухфакторный план первого порядка. Приготовление составов выполнялось путем сухого перемешивания портландцемента и золы в соотношениях 90:10, 85:15 и 95:5. Фибра вводилась в виде отрезков волокна длиной 2 см в количестве 0,05, 0,2 и 0,35 % от массы вяжущего. Водоцементное отношение принято постоянным и равнялось 0,3. Из полученного золоцементного теста изготавливались кубики с размером ребра 2 см. Образцы хранились в камере нормально-влажностного твердения при температуре 20 ± 2 °C и относительной влаж-

ности воздуха не менее 90 %. Кубики испытывались в возрасте 28 суток. План эксперимента и результаты определения прочности и водопоглощения золоцементного камня представлены в таблице.

Прочность и водопоглощение золоцементного камня, армированного полиакрилонитрильным волокном

Номер состава	Расход материалов, г			Прочность цементного камня на сжатие, $R_{сж}$		Водопоглощение, W , в возрасте 1 сут, %
	цемент	зола	фибра	МПа	%	
1	100	–	–	27,52	100	12,86
2	90	10	0,2	28,0	101,7	14,26
3	85	15	0,35	31,62	114,89	13,62
4	95	5	0,35	33,18	120,6	11,53
5	85	15	0,05	20,65	75	15,45
6	95	5	0,05	26,48	96,2	12,40

Обработка результатов эксперимента с использованием методов математической статистики и произведенная проверка значимости найденных коэффициентов с учетом критерия Стьюдента позволила получить полиномиальные модели прочности и водопоглощения золоцементного камня, армированного полиакрилонитрильным волокном.

В натуральных обозначениях факторов модели имеют следующий вид:

- прочность в возрасте 28 суток

$$R_{28} = 28,12 + 4,42 \cdot \Phi,$$

где Φ – количество полиакрилонитрильного волокна, % от массы вяжущего;

- водопоглощение в возрасте 1 суток

$$W_{1сут} = 13,23 + 1,285 \cdot Z,$$

где Z – количество древесной золы, % от массы цемента.

Анализ дисперсии адекватности по критерию Фишера свидетельствует, что при принятом уровне значимости уравнения адекватно представляют результаты эксперимента.

Как показывает анализ результатов испытаний, при содержании фибры в количестве 0,35 % и древесной золы в количестве 5 % от массы цемента прочность бетона на сжатие увеличивается на 20,6 % (состав 4, таблица). Этот же состав имеет минимальное значение водопоглощения – 11,53 %, т.е. более плотную структуру. Таким образом, оптимальное сочетание компонентов: древесная зола – 5 % от массы цемента; добавка «Стахемент 2000МЖ30» – 0,3 % от массы цемента; фибра – 0,35 % от массы вяжущего.

Можно предположить, что в результате введения в смесь фибры происходит сближение частиц цемента, что приводит к ограничению их свободного перемещения, т.е. к повышению связности смеси. При этом армирующие волокна, обладая достаточной длиной (20 мм), переплетаются друг с другом, образуя пространственный каркас.

Изучение кинетики изменения температуры золоцементного теста показало, что после затворения водой рост температуры цементного теста с золой происходит менее интенсивно, т.е. добавка золы снижает тепловыделение цемента, которое напрямую связано со степенью его гидратации.

Эффективность добавки древесной золы, введенной вместо части цемента в количестве 5 % от массы цемента и вместо части песка в количестве 30 % от массы песка, оценивали по прочности бетона на сжатие в возрасте 28 сут.

Экспериментально установлено, что замена 5 % цемента древесной золой и введение в состав бетонной смеси стальной фибры позволяет получить бетон, прочность на сжатие которого не ниже контрольного значения и соответствует бетону класса С20/25. Данный класс бетона один из самых востребованных в строительстве. Бетонная смесь имела подвижность класса П4, т.е. относится к высокоподвижным, требующим минимального времени уплотнения. При замене золой 30 % песка прочность на сжатие в возрасте 28-суток снизилась на 57 %. При этом значительно увеличилась водопотребность бетонной смеси. Для получения равноподвижных бетонных смесей класса по подвижности П1 водоцементное отношение было увеличено с 0,39 до 0,64. Таким образом, очевидно, что замена песка золой в количестве 30 % от массы песка не рациональна.

Заключение. В результате проведенного исследования получены математические модели прочности золоцементного камня, армированного полиакрилонитрильной фиброй. Экспериментально показано, что древесная зола сухого удаления может эффективно применяться в композитных цементных

системах в сочетании с суперпластификатором «Стахемент 2000МЖ30». Определено оптимальное сочетание компонентов композитной золоцементной системы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Стратегия развития энергетического потенциала Республики Беларусь: утв. постановлением Совета Министров Респ. Беларусь от 09.08.2010 № 1180 [Электронный ресурс] / Нац. центр правовой информ. Респ. Беларусь. – Минск, 2010. – Режим доступа: <http://www.pravo.by>. – Дата доступа: 02.09.2010.
2. Вильдбахер, Н. Утилизация золы котельных, работающих на древесном топливе / Норберт Вильдбахер. – Минск: Департамент по энергоэффективности Государственного комитета по стандартизации, 2007. – 28 с.
3. Охрана труда и технико-экономические аспекты обращения с зольными отходами котельных установок на древесном топливе, загрязненном радионуклидами / В.Н. Соловьев [и др.] // Вестн. Полоц. гос. ун-та. Серия Ф. Строительство. Прикладные науки. – № 16. – 2011. – С. 111–117.
4. Данилович, И.Ю. Использование топливных шлаков и зол для производства строительных материалов: учеб. пособие для СПТУ / И.Ю. Данилович, Н.А. Сканави. – М.: Высш. шк., 1988. – 72 с.
5. Энтин, З.Б. Золой ТЭС – сырье для цемента и бетона / З.Б. Энтин, Л.С. Нефедова, Н.В. Стржалковская // Цемент и его применение. – № 2. – 2012. – С. 40–46.
6. Закономерности изменения состава и свойств высококальциевых зол и их статистическая оценка / В.Б. Францен [и др.] // Ползуновский вестн. – 2012. – № 1/2. – С. 113–117.
7. Дворкин, Л.И. Эффективные цементно-зольные бетоны: моногр. / Л.И. Дворкин, О.Л. Дворкин, Ю.А. Корнейчук. – Ровно, 1998. – 195 с.
8. Путилин, Е.И. Применение зол уноса и золошлаковых смесей при строительстве автомобильных дорог: Обзорная информация отечественного и зарубежного опыта применения отходов от сжигания твердого топлива на ТЭС / Е.И. Путилин, В.С. Цветков. – М.: Гос. докт. науч.-исслед. ин-т ФГУП «СОЮЗДОРНИИ», 2003. – 57 с.
9. Распространенный стройматериал фибробетон, производство технология. Фибробетонные полы и их преимущества [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://therappirly.ucoz.com>. – Дата доступа: 01.10.2013.
10. Боженков, П.И. Комплексное использование минерального сырья и экология: учеб. пособие / П.И. Боженков. – М.: АСВ, 1994. – 186 с.
11. Власов, В.К. Механизм повышения прочности бетона при введении микронаполнителя / В.К. Власов // Бетон и железобетон. – 1988. – № 10. – С. 9–11.
12. Красный, И.М. О механизме повышения прочности бетона при введении микронаполнителей / И.М. Красный // Бетон и железобетон. – 1987. – № 5. – С. 10–11.
13. Смесей золошлаковые тепловых электростанций для бетонов. Технические условия: ГОСТ 25592-91. – Введ. 01.07.91. – М: ИПК Изд-во стандартов, 1991. – 10 с.
14. Качан, М.С. Влияние полимерной фибры на физико-механические свойства бетона: дис. ... магистра техн. наук / М.С. Качан. – Новополоцк, 2012. – 57 с.

Поступила 02.06.2014

COMPOSITE CEMENT SYSTEMS WITH WOOD ASH

L. PARFENOVA, Y. KULIKOVA

The results of the complex experimental and theoretical studies of the wood ash effect on the physical and mechanical properties of concrete are presented. It is established that wood ash increases water demand and the setting time of wood ash and water-cement paste, decreases heat emission of cement and reduces the strength of cement stone. It was established that polyacrylonitrile fiber makes it possible to compensate for the effect of reducing the strength of the cement stone, caused by the introduction of the wood ash instead of a portion of cement. The optimal combination of components of the composite cement system is defined. It is shown that the replacement of a portion of cement with wood ash proves effective when introduced together with plasticizer “Stahement 2000M ZH30” and when concrete compressive strength is above the reference value by 19 % and flexural strength – by 5 %. Wood ash can be used in steel fibre reinforced concrete. With the replacement of a portion of cement with wood ash in an amount of 5 % of the total mass of the cement and the introduction of steel fiber the compressive strength of concrete is not less than the reference value.