

УДК 692.231.3

DOI: <https://doi.org/10.18664/1994-7852.169.2017.110830>

ТВЕРДІННЯ ЦЕМЕНТНИХ РОЗЧИНІВ З ЗОЛОШЛАКАМИ КОТЛІВ З ЦИРКУЛЯЦІЙНИМ КИПЛЯЧИМ ШАРОМ

Канд. техн. наук Р. М. Ахмеднабієв, аспірант Р. Р. Ахмеднабієв

ТВЕРДЕНИЕ ЦЕМЕНТНЫХ РАСТВОРОВ С ЗОЛОШЛАКАМИ КОТЛОВ С ЦИРКУЛЯЦИОННЫМ КИПЯЩИМ СЛОЕМ

Канд. техн. наук Р. М. Ахмеднабиев, аспирант Р. Р. Ахмеднабиев

HARDENING OF CEMENT MORTARS WITH THE ASH AND SLAGS OF BOILERS WITH CIRCULATING FLUIDIZED BED

Phd. techn. R. M. Akhmednabiev, post-graduate R. R. Akhmednabiev

Наведено результати досліджень гідратації портландцементу за наявності золошлаків котлів із циркулюючим киплячим шаром. Золи характеризуються тим, що вони не містять незгорілих частинок вугілля, що знижує негативний вплив на формування структури і довговічність цементного каменю. Виявлено, що в золі наявні сульфатні солі, які можуть несприятливо впливати на формування структури цементного каменю. Результати досліджень кінетики твердіння цементно-золошлакових сумішей і рентгеноструктурний аналіз свідчать про відсутність слідів вторинного еtringіту в продуктах гідратації сумішей.

Ключові слова: золошлаки, хімічний і мінералогічний склади, рентгеноструктурний аналіз, електронна мікроскопія, кінетика твердіння.

Представлены результаты исследований гидратации портландцемента в присутствии золошлаков котлов с циркулирующим кипящим слоем. Золо характеризуются тем, что они не включают несгоревшие частицы угля, которые снижают негативное влияние на формирование структуры и долговечность цементного камня. Обнаружено, что в золе присутствуют сульфатные соли, которые могут неблагоприятно влиять на формирование структуры цементного камня. Однако исследования кинетики твердения цементно-золошлаковых смесей и рентгеноструктурные исследования показали, что следы образования вторичного этtringита в продуктах гидратации отсутствуют.

Ключевые слова: золошлаки, химический и минералогический состав, рентгеноструктурный анализ, электронная микроскопия, кинетика твердения.

Properties of ash and slag waste in boilers with circulating fluidized bed are under consideration. Several new generations of boilers are operated in the Donetsk region, thus permitting to burn poor coal. Ashes and slag, obtained in this case, have somewhat other properties different from those obtained at a traditional waste fired CHP plant.

Models of cement hydration with blast furnace slag were studied. Hydration of two components (slag and Portland cement) was studied individually, although they can be uniformly mixed in cement and interact with each other. However, cement obtained by mixing Portland cement clinker and steel slag known as Portland slag cement. The chemical composition of blast-furnace slag for mixing with Portland cement clinker is adjusted to be identical to the chemical composition of the clinker.

Chemical composition of ashes and slags in power plants is not regulated as that of steel slag because they are after coal combustion waste. Their chemical composition depends on coal deposits. But because fossil fuels are accompanied by clay rocks, chemical composition of ashes and slags in power plants is similar to the chemical composition of argillaceous rocks with minor variations in the number of major oxides. The most dangerous oxides in the chemical composition of waste are considered to be sulfates, gypsum or anhydrite.

Some harmful oxides in ash and slag are known to be able to react with minerals of the Portland cement clinker or with hydration products. Portland cement is gaining strength mainly due to the hydration of calcium silicate C3S and C2S. As a result of hydration, calcium hydrosilicates of C-S-H type and calcium hydroxide CH are formed. Calcium hydroxide is able to react with the silicon oxide contained in the ash and slag in thermal power plants, and to form calcium silicate. However, calcium aluminate may interact with calcium sulfate contained in ash and slag of TPP and form secondary ettringite that can cause destruction of the cement stone.

The aim of this study is to determine the effect ash and slag boilers with circulating fluidized bed on the process of Portland cement hydration and on the kinetics of ash and slag cement mixtures thickening.

Key words: ash and slag, chemical and mineralogical composition, X-ray diffraction analysis, electron microscopy, hardening kinetics.

Вступ. Людство потребує енергії, життєвого простору та природних і штучних матеріалів, але ці потреби спричиняють, як правило, появу відходів. Деякі відходи утворюються в процесі виробництва енергії, наприклад при спалюванні вугілля в котлах теплових електростанцій. За останні 15 — 20 років з'явилися котли з циркуляційним киплячим шаром, у яких вугілля спалюється довше, ніж у традиційних котлах, тому воно згоряє повністю. Подібні котли експлуатуються в Україні з 2001 року на одній з найбільших теплових електростанцій у Європі — Старобешівській ТЕС.

Дотепер у відвалах ТЕС України на площі понад 3200 га накопичено близько 360 млн т золошлаків. Середньорічний вихід шлаків сягає 14 млн т і у зв'язку з погіршенням якості палива має тенденцію до зростання. Це створює технологічні та екологічні проблеми, оскільки збільшуються виробничі витрати і вартість природоохоронних заходів. Актуальність проблеми накопичення золошлаків визначається ще й тим, що в енергетичній стратегії держави частка теплових електростанцій зростає [1].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Процесам гідратації портландцементу присвячено багато робіт. Однак дослідники досі не втратили інтерес до процесів гідратації мінералів клінкеру портландцементу за наявності інших мінералів, наприклад таких, які містяться в промислових відходах [2-5]. З метою утилізації металургійних відходів склад доменних шлаків регулюють таким чином, щоб він був ідентичним з хімічним складом клінкеру портландцементу. Проте в процесі виробництва електроенергії на ТЕС утворюється значна кількість паливних зол і шлаків. Незважаючи на те, що науковці систематично досліджують різноманітні фактори, які впливають на реакційну здатність золошлаків ТЕС у цементі [6, 7], це питання досі залишається актуальним. Було зроблено багато спроб дослідити вплив оксидного складу золошлаків на процес гідратації [8], але з часом з'являються відходи ТЕС із властивостями, відмінними від традиційних.

Метою дослідження є визначення впливу золошлаків котлів із циркуляційним киплячим шаром на процес гідратації портландцементу і на кінетику твердіння цементно-золошлакових сумішей.

Основні результати досліджень і їх обговорення. У роботі досліджено золошлакові суміші котлів із циркуляційним киплячим шаром Старобешівської ТЕС. За кількістю вмісту СаО золошлаки належать до висококальцієвих із ($\text{СаО} > 20$ мас.%), тобто основних, а за вмістом SO_3 — до сульфатних ($\text{SO}_3 > 5$ мас.%) [7, 9].

У складі золошлаків відсутня частина незгорілого вугілля, що знімає обмеження щодо застосування їх у важких бетонах. Найбільш шкідливим компонентом є

сірчаний газ, який може бути з'єднаний з іншими оксидами у вигляді ангідриду або гіпсу. В обох випадках сірчані сполуки можуть призвести до утворення вторинного еtringіту, що може спричинити руйнування структури затверділого цементного каменю.

Мінералогічний склад золошлаків був досліджений за результатами рентгено-структурного аналізу. Рентгенограму золошлаків наведено на рис. 1.

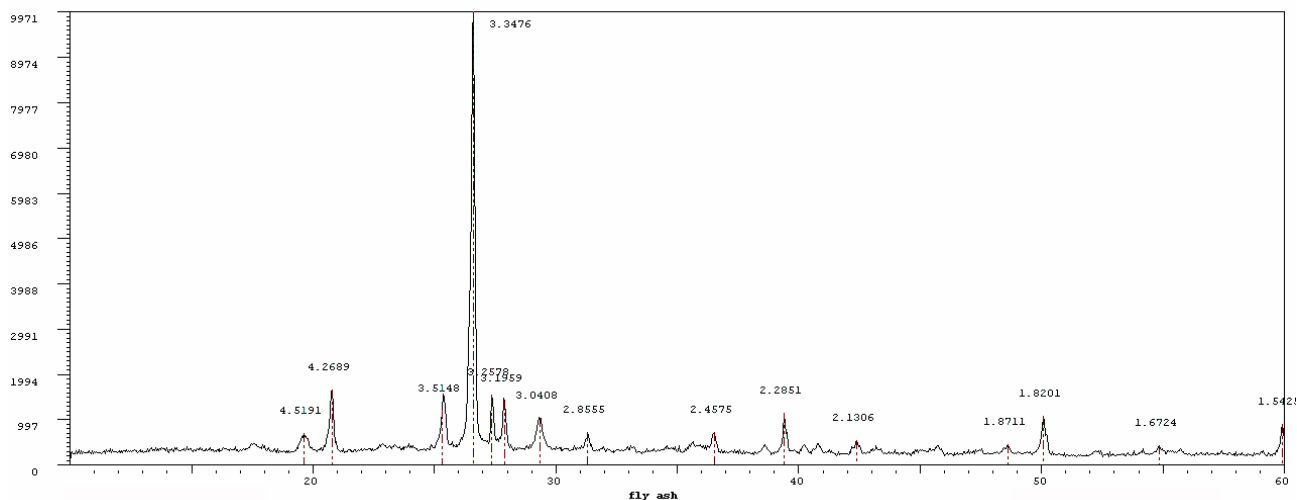


Рис. 1. Рентгенограма золошлаків

Розшифрування рентгенограми свідчить про те, що піки 4,2689, 3,0408 належать мінералу гіпсу і відповідають хімічній формулі $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; піки 3,5149, 3,1959, 2,578, 1,8711 належать мінералу ангідрид, що відповідає формулі CaSO_4 ; піки з вершинами 30,3476, 2,4575, 2,2851, 2,1306, 1,9201, 1,6724 – оксиду кремнію та відповідають формулі SiO_2 . Таким чином, кристалізована частина золошлаків складається з кальцієвмісних мінералів і оксиду кремнію. Із рентгенограми також видно, що більша частина золошлаків представлена аморфними структурами, які можна об'єднати під назвою склоподібної фази. Склоподібна фаза сприяє гідратації золошлаків, а кристалічна практично залишається інертною. Гідравлічну активність золошлаків пов'язують із

наявністю таких сполук, як вапно у вільному стані або ангідрид, здатними реагувати з водою з утворенням водостійкого каменю без уведення додаткових активаторів [7]. За даними роботи [10], для зол і золошлаків киплячого шару, якими і є випробувані золошлаки, більш характерним є прояв гідравлічних властивостей, ніж пуцоланових, завдяки наявності у складі вільного оксиду кальцію. Достатньо активним компонентом залишається CaSO_4 , що ізотермічно реагує з водою.

Цементно-золошлакові суміші створені з використанням ПЦ 1-500 Н виробництва компанії «Хальдебергцемент-Україна» у співвідношенні 1:3. Зразки були попередньо прокип'ячені у воді протягом чотирьох годин, потім вони тверднули в

умовах відносної вологості повітря 65-80 % і температури 18-24 °С.

За результатами рентгенофазового аналізу, рентенограму якого наведено на рис. 2, цемент належить до низькоалюмі-

натних. Основними мінералами є трикальцієвий і двокальцієвий силікати. Наявність алюмінатних мінералів виявити не вдалось. Очевидно, що їх вміст не перевищує рівень чутливості апарата.

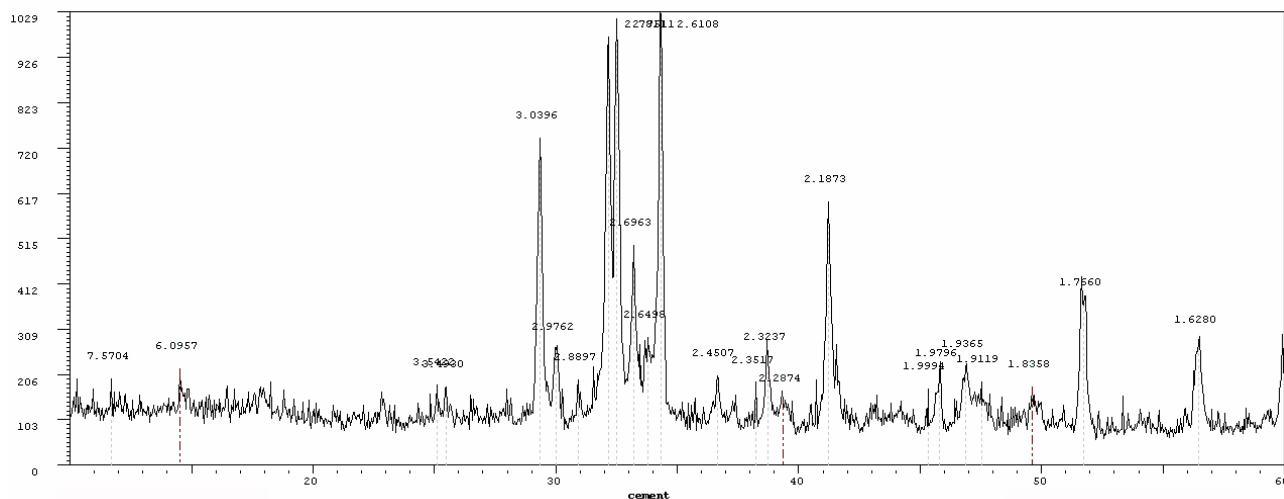


Рис. 2. Рентгенограма цементу

Піки з вершинами 6,0957-2,9363 та 1,9119-1,6280 належать аліту C_3S , 2,8967, 1,9786 — беліту C_2S , а найвищі піки — суміші аліту й беліту $C_3S + C_2S$.

Рентгенограма цементного каменю, наведена на рис. 3, свідчить про те, що основні мінерали цементу гідратовані за відомою теорією твердіння цементів.

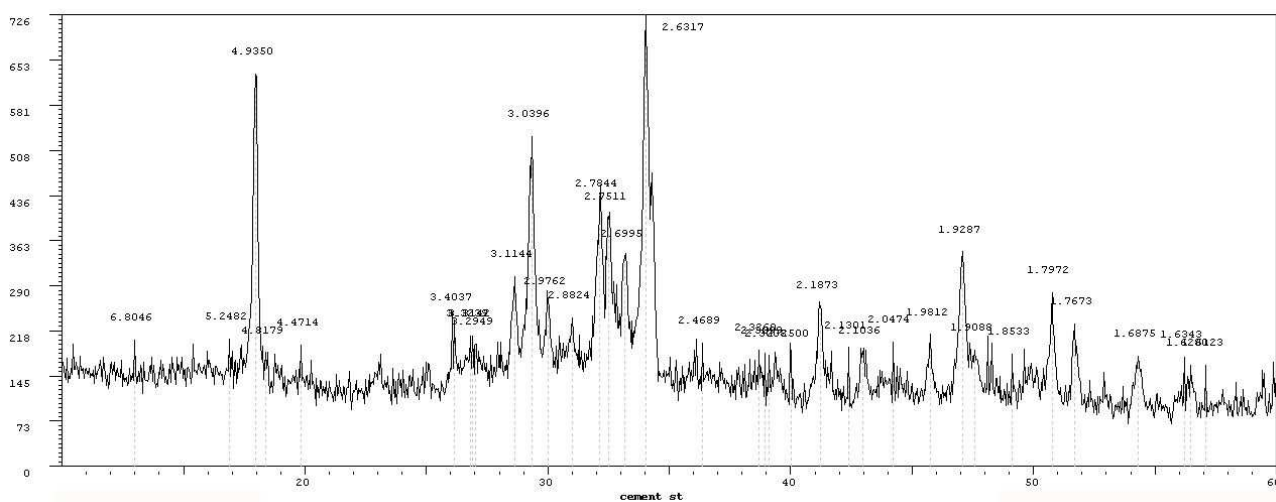


Рис. 3. Рентгенограма цементного каменю

Як і слід було очікувати, крім гідросилікатів кальцію типу CSH , на рентгенограмах спостерігається $Ca(OH)_2$ з

вершинами у 4,9350, 3,1143, 2,6317, 1,9267 та 1,7972; також $CaCO_3$ з вершинами 3,4037, 2,6995, 2,4689, 1,9918. Наявність у

продуктах гідратації цементу значної кількості $\text{Ca}(\text{OH})_2$ підтверджує, що цемент дійсно є низькоалюмінатним, а наявність CaCO_3 свідчить про те, що за 60 діб зберігання відбувалася карбонізація вапна $\text{Ca}(\text{OH})_2$ за відомою реакцією.

На рис. 4 наведено рентгенограму цементно-золошлакового каменю у віці 60 діб твердіння.

Аналіз рентгенограми показує наявність додаткових компонентів у складі цементного каменю. Піки з вершинами 4,2689, 3,3527, 2,4657 належать кварцу SiO_2 . Крім того, слід визначити, що піки вапна $\text{Ca}(\text{OH})_2$ стали дещо меншими.

Можна припустити, що вапно починає реагувати з кремнеземом, що входить до складу золашляків. Але підтвердження такого феномену потребує подальших досліджень каменю впродовж більших термінів твердіння.

Можливість утворення еtringіту в процесі гідратації цементно-золашлякових сумішей стала причиною того, що затверділий цементно-золашляковий камінь був досліджений методами електронної мікроскопії. Електронно-мікроскопічні фотографії поверхонь відколу штучного каменю досліджуваних сумішей наведено на рис. 5 і 6.

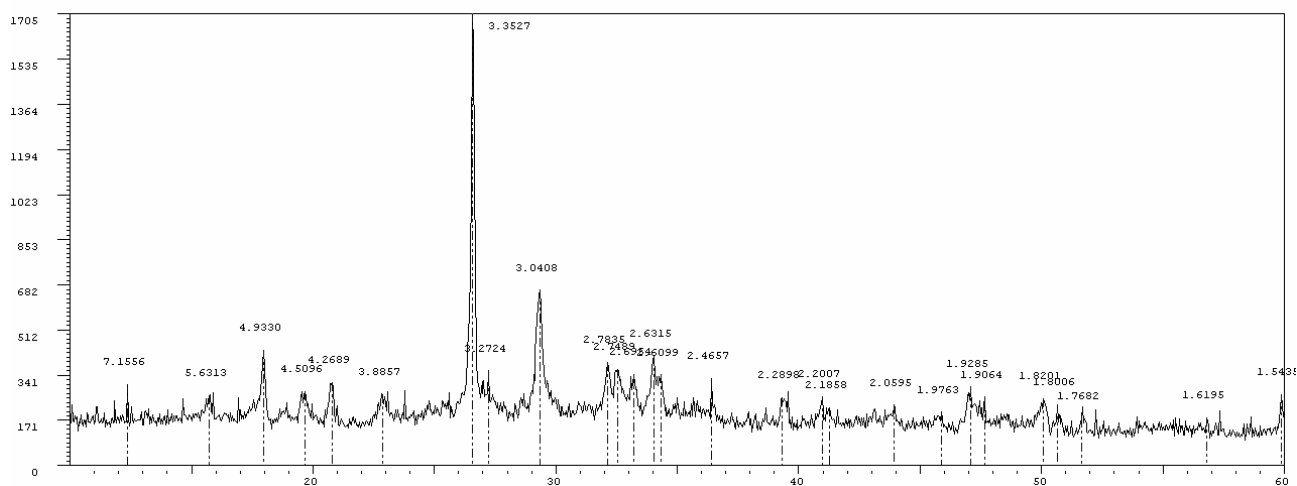


Рис. 4. Рентгенограма цементно-золашлякового каменю у віці 60 діб

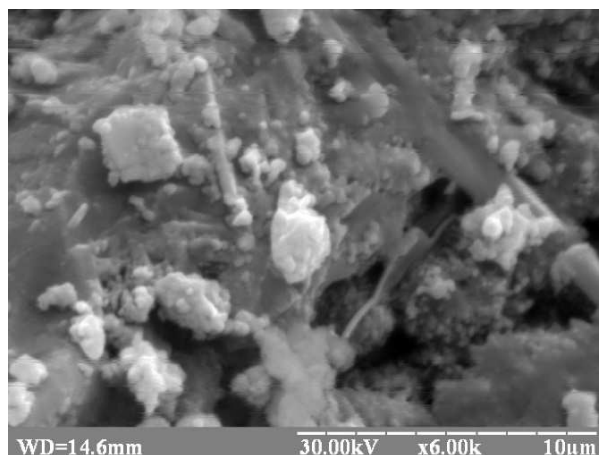
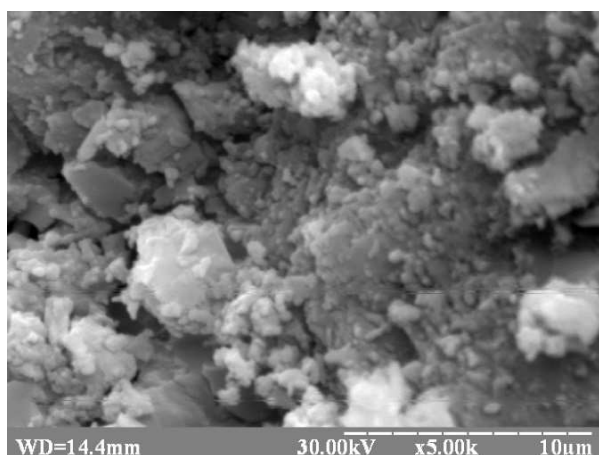


Рис. 5. Електронно-мікроскопічні фотографії поверхні відколу цементного каменю

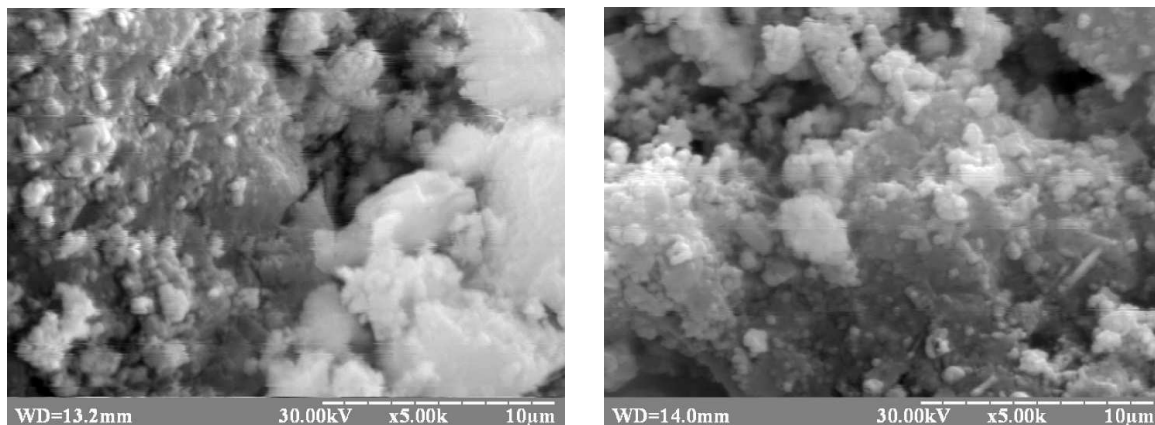


Рис. 6. Електронно-мікроскопічні фотографії поверхні відколу цементно-золошлакового каменю

Аналіз фотографій показує, що в цементно-золошлаковому камені з'явилися нові компоненти, вони більш світлі. Очевидно, що ці компоненти являють собою гідрооксид $\text{Ca}(\text{OH})_2$ та карбонат CaCO_3 кальцію.

Аналізуючи результати рентгено-структурного аналізу та електронно-мікроскопічних досліджень, можемо констатувати, що фазовий склад новоутворень у цементно-золошлаковому камені при використанні досліджуваних золошлаків представлено в основному гідросилікатами кальцію. Відомо, що наявність гіпсу та ангідриду в складі золошлаків повинна була призводити, як правило, до утворення гідросульфоалюмінатів кальцію (етрингіту)

при твердінні з клінкером портландцементу [11]. Але результати досліджень у рамках цієї роботи не підтверджують такі висновки. Очевидно, це пов'язано з тим, що у складі клінкеру портландцементу низький вміст алюмінатів кальцію або термін твердіння розчину в рамках експерименту занадто малий для утворення вторинного етрингіту.

Висновки. Результати досліджень свідчать про те, що золошлаки котлів з циркуляційним киплячим шаром за вмістом основних оксидів належать до високо-кальцієвих і сульфатних.

У межах експерименту не виявлено факт утворення етрингіту ні на стадії тужавіння портландцементу з золошлаками, ні при подальшому твердінні у воді.

Список використаних джерел

1. Вдосконалення системи поводження з відходами теплових електростанцій [Електронний ресурс]. — Режим доступу: <http://donntu.edu.ua/russian/strukt/kafedrs/oc/konk/Prjimer%20oformlen%20raboty%20na%20konkurs.pdf>.
2. Brouwers, H. J. H. The work of Powers and Brownyard revisited // *Cement and Concrete Research*. — 2005. — 35(10), Part 2. — P. 1922-1936.
3. Brouwers, H. J. H. and Van Eijk, R. J. Fly ash reactivity: extension and application of a shrinking core model and thermodynamic approach // *Journal of Materials Science*. — 2002. — 37(10). — P. 2129-2141.
4. Glukhovskiy, V. Soil silicates. Gosstroizdat Publish. — Kiev, Ukraine (in Russian). 1959. — 301 p.
5. Glukhovskiy, V. D. High strength slag-alkaline cements // *Proc. 7th ICCS*. — 1980. — Vol. III, Paris, France. — P. 164-168.
6. Гоц, В. І. Ефективні будівельні матеріали та вироби на основі активованих паливних зол і шлаків [Текст]: дис... д-ра техн. наук / В. І. Гоц. — К., 2009. — 397 с.

7. Цементы и бетоны на основе топливных зол и шлаков [Текст] / П. В. Кривенко, Е. К. Пушкарева, В. И. Гоц, Г. Ю. Ковальчук. – К.: КНУБА. 2012. – 225 с.
8. Smolczyk, H. G. Slag structure and identification of slags // Proc. 7th ICCS. – 1980. – Vol. I, Paris, France. – P. III 1–III 3.
9. Ахмеднабиев, Р. Р. Свойства золы-унос и золошлаков котлов с циркуляционным кипящим слоем Старобешевской ТЭС Донецкой области [Текст] / Р. Р. Ахмеднабиев, Р. М. Ахмеднабиев // Сб. статей по материалам ЛП междунар. науч.-практ. конф. — Новосибирск, 2015. — С. 144-152.
10. McCathy G.I., Solem D.N., Manz O.E, and Hassett D.I. Use of a Database of Chemical Mineralogical and Physical Properties of North American Fly Ash to Study the Nature of Fly Ash and its utilization as a Mineral Admixture in Concrete // Proc. MRS Symposium “Material Research Society”, Pittsburg, 1999, V. 178. – P. 3-33.
11. Wei Chen. Hydration of slag Cement. Theory, modeling and application Dissertation of doctor's degree. — Twente, 2007. – 241 p.

Ахмеднабієв Расул Магомедович, канд. техн. наук, доцент кафедри технології будівельних конструкцій, виробів і матеріалів Полтавського технічного університету імені Юрія Кондратюка. Тел. (067)532-36-40. E-mail: akhmednabiev4@gmail.com.

Ахмеднабієв Расул Расулович, аспірант кафедри технології будівельних конструкцій, виробів і матеріалів Полтавського технічного університету імені Юрія Кондратюка. Тел. (050) 999-59-67. E-mail: bimconstructio@gmail.com.

Akhmednabiyev Rasul, PhD. Sc. Associate Professor, Department of building constructions, Products and Materials of Poltava National Technical Yuri Kondratyuk University. Tel. (067)532-36-40. E-mail: akhmednabiev4@gmail.com.
Akhmednabiyev Rasul, post-graduate student, Department of building constructions, Products and Materials of Poltava National Technical Yuri Kondratyuk University. Tel. (050) 999-59-67. E-mail: bimconstructio@gmail.com.

Стаття прийнята 03.04.2017 р.