

Використання золи теплоелектростанцій у виробництві бетону

Василь Клапченко¹, Григорій Краснянський², Ірина Азнаурян³, Ірина Кузнецова⁴

Київський національний університет будівництва і архітектури

31, просп. Повітрофлотський, Київ, Україна, 03037

¹klap@knuba.edu.ua, orcid.org/0000-0002-4093-5500

²grkrasn@gmail.com, orcid.org/0000-0002-2421-1270

³sunbelka@ukr.net, orcid.org/0000-0002-7085-7291

⁴ikuzn@i.ua, orcid.org/0000-0003-1800-1733

Анотація. З метою зниження собівартості і енергоємності бетону, зменшення негативного навантаження на навколишнє середовище при його виробництві широко використовуються промислові відходи, зокрема зола уносу теплоелектростанцій. У роботі наведені результати досліджень рівноважних водоутримуючих і масопереносних властивостей розчинної частини бетону з добавками зол теплоелектростанцій з метою отримання додаткової інформації про механізм взаємодії частинок золи з цементом і його взаємозв'язку з показниками міцності цементно-золиних матеріалів. Методами ізотерм десорбції і капілярного просочення виміряні рівноважний вологовміст при різній вологості повітря, диференціальні криві розподілу пор за радіусами, максимальний вологовміст, капілярна пористість і коефіцієнт масопереносу розчинної частини бетону з добавками зол Криворізької і Ладижинської ТЕС. Отримані результати для зразків, які були піддані термовологісній обробці, та для зразків після 28-ми діб природного тверднення. У наближенні монодисперсної глобулярної структури досліджених матеріалів розраховані ефективний радіус пор, які беруть участь в масопереносі, і коефіцієнт фільтрації.

Виміряна також міцність при стиску зазначених матеріалів. На підставі проведених досліджень встановлений характер впливу на зміну показників міцності цих матеріалів таких факторів, як гранулометричний, хімічний, фазовий склад золи, водо-цементне відношення, режим тверднення. Показано, що для адекватної інтерпретації отриманих результатів необхідним є одночасне врахування таких факторів, як вміст



Василь Клапченко
завідувач кафедри фізики
к.т.н., доц.



Григорій Краснянський
доцент кафедри фізики
к.ф.-м.н., доц.



Ірина Азнаурян
доцент кафедри фізики



Ірина Кузнецова
асистент кафедри фізики

золи в суміші, водо-цементне співвідношення, пористість, ефективний радіус пор, розподіл пор за розмірами. Показано, що має місце задовільна кореляція між міцністю при стисненні матеріалів і коефіцієнтом фільтрації. Запропо-

новано оптимальні склади бетону із добавками золи.

Ключові слова. Бетон, зола теплоелектростанцій, водоутримуючі та масопереносні властивості, міцність.

ВСТУП

Використання промислових відходів у будівельній індустрії є перспективним напрямком ресурсозбереження, зниження собівартості продукції і зменшення негативного навантаження на навколишнє середовище. Як відомо, найбільш дорогим і енергоємним компонентом бетону є цемент. Багаторічні теоретичні та експериментальні дослідження (див., наприклад, [1 – 5]) довели високу ефективність впровадження у виробництво бетону золошлакових відходів теплоелектростанцій.

МЕТА І МЕТОДИ

У даній роботі містяться результати досліджень рівноважних водоутримуючих і масопереносних властивостей розчинної частини бетону з добавками зол теплоелектростанцій з метою отримання додаткової інформації про механізм взаємодії частинок золи з цементом і його взаємозв'язку з показниками міцності цементно-зольних матеріалів.

Методами ізотерм десорбції і капілярного просочення виміряні рівноважний вологовміст (U) при різній вологості повітря, диференціальні криві розподілу пор за радіусами ($5 \text{ \AA} \leq r \leq 190 \text{ \AA}$), максимальний вологовміст (U_m), капілярна пористість (Π) і коефіцієнт масопереносу (a_m) розчинної частини бетону з добавками зол Криворізької і Ладизинської ТЕС. У наближенні монодисперсної глобулярної структури досліджених матеріалів розраховані ефективний радіус ($r_{\text{еф}}$) пор, які беруть участь в масопереносі, і коефіцієнт фільтрації ($k_{\text{ф}}$).

Виміряна також міцність при стиску $\sigma_{\text{сж}}$ зазначених матеріалів. Склад зразків і отримані результати наведені в Табл. 1 – 3.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ПОЯСНЕННЯ

Аналіз експериментальних даних показує, що зміна міцності зразків при заміщенні піску золою у вихідній суміші погано корелює зі зміною пористості. Незадовільно виконується також зазвичай справедлива залежність: $\sigma_{\text{сж}} \sim 1/a_m$.

Нижче показано, що для адекватної інтерпретації отриманих результатів необхідним є одночасне врахування таких факторів, як вміст золи в цементно-зольній суміші (C_3), водо-цементне співвідношення, пористість, ефективний радіус пор, розподіл пор за розмірами.

Відразу ж відзначимо, що за умовами досліду зіставлення даних, отриманих за методом капілярного просочення (U_m , Π , a_m), є цілком коректним лише в межах серії зразків, які твердли в однакових умовах.

Тому розглянемо послідовно результати для зразків, які були піддані термовологісній обробці (ТВО), та для зразків після 28-ми діб природного тверднення, а потім спробуємо їх порівняти (значна відмінність величин a_m і $k_{\text{ф}}$ для зазначених серій, мабуть, все ж не є випадковою).

З Табл. 1, 2 видно, що заміна частини піску золою призводить до різкого погіршення як показників міцності, так і масопереносних характеристик. При подальшому збільшенні вмісту Ладизинської золи $\sigma_{\text{сж}}$ зростає, а $k_{\text{ф}}$ зменшується, проходячи через максимум (мінімум) при $C_3 = 50\%$. У разі використання Криворізької золи спостерігається тенденція зменшення $\sigma_{\text{сж}}$ і зростання $k_{\text{ф}}$, починаючи з концентрацій $C_3 = 29\text{...}38\%$. Причому при використанні Ладизинської золи в якості добавки до цементу $\sigma_{\text{сж}}$ зростає, а $k_{\text{ф}}$ спадає істотніше, ніж в разі використання Криворізької золи.

Зростання $\sigma_{\text{сж}}$ при заміні піску золою є зрозумілим і пояснюється пуццолановою активністю золи [6, 7]. Крім того, в присутності золи посилюється і гідратація самого цементу [8 – 10], що пояснюється ефектом «дрібнодисперсного порошку», який полягає в розсуненні частинок цементу і розширенні того простору, в якому осідають продукти гідратації.

Табл. 1. Рівноважні і масопереносні характеристики розчинної частини бетону із золою після термовологісної обробки

Table 1. Equilibrium and mass transfer characteristics of the solution part of concrete with the ash after the thermohumid processing

	Зразок	$\sigma_{сж}$, МПа	U_m , %	Π	$a_m \cdot 10^8$, м ² /с	$r_{эф}$, нм	$k_{ф} \cdot 10^{12}$, м/с
Ладижинська зола	1.2	41.5	3	0.06	1.2	6.0	9.8
	1.3	29.1	7	0.14	3.7	18.5	40.1
	1.4	59.1	7	0.14	1.2	6.0	4.2
	1.5	60.9	7	0.15	0.8	4.0	1.7
	1.6	60.6	7	0.15	1.1	5.5	3.3
	1.7	58.6	7	0.16	1.1	5.5	3.1
Криворізька зола	2.2	28.3	7	0.14	2.6	13.0	19.8
	2.3	25.5	7	0.15	2.9	14.5	23.0
	2.4	26.1	9	0.17	3.0	15.0	21.7
	2.5	25.9	9	0.17	3.0	15.0	21.7
	2.6	23.2	8	0.16	3.1	15.5	24.6
	2.7	22.6	10	0.18	3.3	16.5	24.8

Табл. 2. Рівноважні і масопереносні характеристики розчинної частини бетону із золою після 28-ми діб природного тверднення

Table 2. Equilibrium and mass transfer characteristics of the solution part of concrete with the ash after 28 days of natural hardening

	Зразок	$\sigma_{сж}$, МПа	U_m , %	Π	$a_m \cdot 10^8$, м ² /с	$r_{эф}$, нм	$k_{ф} \cdot 10^{12}$, м/с
Ладижинська зола	1.2	39.6	6	0.12	8.0	40.0	218.7
	1.3	36.0	6	0.12	8.0	40.0	218.7
	1.4	63.1	5	0.11	6.5	32.5	157.5
	1.5	63.7	5	0.11	6.0	30.0	134.2
	1.6	57.7	5	0.11	6.5	32.5	157.5
	1.7	54.2	5	0.11	6.5	32.5	157.5
Криворізька зола	2.2	30.3	6	0.12	8.5	42.5	246.9
	2.3	31.6	5	0.11	8.2	41.0	250.6
	2.4	31.2	5	0.11	8.2	41.0	250.6
	2.5	29.7	5	0.10	8.0	40.0	262.4
	2.6	28.7	8	0.10	8.1	40.5	269.0
	2.7	26.7	7	0.11	8.5	42.5	269.3

При вмісті Ладижинської золи $C_3 > 50\%$ негативну роль починає, мабуть, грати зростання водо-цементного відношення. Якщо кількість води перевищує необхідну для проходження реакції гідратації клінкерних мінералів, то надлишкова вода призводить до погіршення пористої структури цементного каменя, чому в нашому випадку відповідає збільшення ефективного радіуса пор і коефіцієнта фільтрації. Відповідно зменшується і $\sigma_{сж}$.

З іншого боку, високий вміст золи у в'язучому ($C_3 > 50\%$) може призводити до

того, що виникає дефіцит $\text{Ca}(\text{OH})_2$, який утворюється при гідратації цементу [11 – 13]. В результаті не всі частинки золи виявляються залученими в пуцоланову реакцію і частина з них виступає лише в якості інертного наповнювача. При цьому, внаслідок седиментаційних явищ, відмінності в усадці і т.п. в місцях контакту таких частинок золи з цементом при твердненні можуть виникати додаткові пори, що також має призводити до зниження $\sigma_{сж}$ [14 – 16].

Зменшення $\sigma_{сж}$, підвищення в середньому Π , $k_{ф}$ і $r_{эф}$ цементного каменя при заміні

Ладижинської золи Криворізькою обумовлено особливостями гранулометричного, хімічного і фазового складу цих зол.

Так, менша дисперсність Криворізької золи вказує на нижчу частку склофази, зменшення якої означає зниження пуцоланової активності золи. Крім того, зі зменшенням $S_{\text{пит}}$ менша маса золи повинна брати участь в зв'язуванні $\text{Ca}(\text{OH})_2$, оскільки на ранніх стадіях тверднення пуцолановій реакції піддаються лише поверхні частинок

золи [17, 18]. Відзначимо далі, що відношення $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в складі Криворізької золи помітно менше (Табл. 4). Це може призводити, з одного боку, до розпушення структури кристалами етрингіту, що утворюються в результаті взаємодії глинозему золи з гідроокисом кальцію, і з іншого – до зменшення кількості утвореного гідросилікату кальцію, який зазвичай сприяє підвищенню міцності твернучої системи [19, 20].

Табл. 3. Склад об'єктів дослідження

Table 3. The composition of the research objects

Шифр зразка	Витрата матеріалів, г				
	цемент	зола	пісок	вода	
				1*	2*
1.	1000	-	3000	400	
2.	1000	400	2600	400	486
3.	1000	600	2400	440	500
4.	1000	800	2200	520	570
5.	1000	1000	2000	530	558
6.	1000	1200	1800	560	590
7.	1000	1400	1600	584	624

1* – Ладижинська зола; 2* – Криворізька зола.

Табл. 4. Хімічний склад золи Криворізької та Ладижинської ТЕС (у %)

Table 4. The chemical composition of ash from Kryvy Rih and Ladyzhyn thermal power plants (%)

Хімічний склад	Криворізька зола	Ладижинська зола
SiO_2	55.7	63.0
Al_2O_3	23.5	20.0
Fe_2O_3	7.2	7.7
CaO	2.6	2.7
MgO	1.6	1.3
TiO_2	0.9	0.8
SO_3	0.04	0.8
K_2O	3.4	0.6
Na_2O	0.8	1.6
FeO	3.3	-
п.п.п.	0.6	1.2

Менша дисперсність Криворізької золи обумовлює і більшу водопотребу бетонної суміші. В результаті негативна роль великих водо-цементних відношень (див. вище) починає позначатися при менших C_3 , ніж в разі Ладижинської золи, і вже при $C_3 \geq 38\%$ величини $r_{\text{еф}}$, $k_{\text{ф}}$, Π зростають і, відповідно, зменшується $\sigma_{\text{сж}}$ зразків.

Як відомо, термовологісна обробка призводить до появи додаткової пористості

внаслідок теплового розширення в системі. У нашому випадку зазначений ефект супроводжується зменшенням масопереносних характеристик. Для пояснення цього явища слід звернути увагу на одночасне зменшення внаслідок термовологісної обробки об'єму гелевих пор ($r < 20 \text{ \AA}$) і ефективного радіусу мікропор. При цьому деяке зростання пористості при зменшенні a_m може бути викликано збільшенням сумар-

ного об'єму мікропор, які не беруть участі в процесі перенесення вологи. Сукупна дія зазначених чинників, обумовлених тепловим ефектом, призводить до дещо понижених характеристик міцності зразків, підданих термовологісній обробці.

ВИСНОВКИ ТА РЕКОМЕНДАЦІЇ

Таким чином, в результаті дослідження рівноважних водоутримуючих і масопереносних властивостей розчину бетону з добавками Криворізької і Ладизинської зол було встановлено характер впливу на зміну показників міцності цих матеріалів таких факторів, як гранулометричний, хімічний, фазовий склад золи, водо-цементне відношення, режим тверднення. Показано, що має місце задовільна кореляція між міцністю при стисненні матеріалів і коефіцієнтом фільтрації. Найбільш високі фізико-технічні характеристики (максимальна міцність при мінімальній водопроникності) має зразок такого складу: цемент 1000 г, Ладизинська зола 1000 г, пісок 2000 г, В/Ц = 0,53.

ЛІТЕРАТУРА

1. **Хлопицький О.О.** Стан, проблеми та перспективи переробки золошлакових відходів теплоелектростанцій України. *ScienceRise*, 2014. Т.4, №2(4). С. 23–28.
2. **Кальгин А. А. [и др.]**. Промышленные отходы в производстве строительных материалов. М., 2002. 131 с.
3. **Yao, Z. T., Tang, J. H., Xi Y. Q., Ji X. S., Ge L. Q., Xia M. S., Sarker P. K.** A comprehensive review on the applications of coal fly ash. *Earth-Science Reviews*. 2015. Vol. 141. P. 105–121.
4. **Волженский А.В., Иванов И. А., Виноградов Б. Н.** Применение зол и топливных шлаков в производстве строительных материалов. М. : Стройиздат, 1984.
5. **Ismail I., Bernal S. A., Provis J. L., San Nicolas R., Van Deventer J. S. J., Hamdan S.** Modification of phase evolution in alkali-activated blast furnace slag by the incorporation of fly ash. *Cement and Concrete Composites*. 2014. Vol. 45. P. 125-135.
6. **Berry E.E., Malhotra V.M.** Fly ash for use in concrete – a critical review. *ACI J.* 1982. Vol. 2, №3. P. 59–73.
7. **Lane R.O., Best J.F.** Properties and use of fly ash in Portland cement concrete. *Concrete International*. 1982. Vol. 4, №7. P. 81–92.
8. **Walter. A. Gutteridge and John A. Dalziel.** Filler cement: the effect of the secondary component on the hydration of portland cement. *Cement and Concrete Research*, Part I. 1990. Vol. 20. P. 778–782.
9. **Durdziński P. T., Dunant C. F., Ben Haha M., Scrivener K. L.** A new quantification method based on SEM-EDS to assess fly ash composition and study the reaction of its individual components in hydrating cement paste. *Cement and Concrete Research*. 2015. Vol. 73. P. 111–122.
10. **Savitskyi N., Pavlenko T., Abbasova A.** Properties of thermal power plants ash and concretes made on its basis. *Theoretical Foundations of Civil Engineering*. Warsaw, 2014. Vol. 22. P. 3338.
11. **Li G.** Properties of high volume fly ash concrete incorporating nano SiO₂. *Cement and Concrete Research*. 2004. Vol. 34, № 6. P. 1043–1049.
12. **Berryman C., Zhu J., Jensen W., Tadros M.** High percentage replacement of cement with fly ash for reinforced concrete pipe. *Cement and Concrete Research*. 2005. Vol. 35. P. 1088–1091.
13. **Malhotra V. M., Mehta P. K.** High Performance, High Volume Fly Ash Concrete. Ottawa: Supplementary Cementing Materials for Sustainable Development, Inc., 2002. 101 p.
14. **Савицький М. В. [та ін.]**. Ефективний спосіб використання золи ТЕС в будівництві *Строительство, материаловедение, машиностроение*: сб. науч. тр. Приднепров. гос. акад. стр-ва и архитектуры. Днепропетровск, 2016. Вып. 91. С. 133–140.
15. **Xu Ziyi, Liu Linzhy.** Research on superfine fly ash and its activity. *Proc. Beijing Int. Symp. Cem. and Concr.*, Beijing, May 14–17, 1985. Vol. 1. Beijing, 1986.
16. **Энтин З.Б., Стржалковская Н. В.** Еще раз о золах-уносе ТЭС для производства цемента. *Цемент и его применение*. 2009. №2. С. 106–111.
17. **Francois de Larrard.** Ultrafine particles for the making of very high strength concretes. *Cement and Concrete Research*. 1989. Vol. 19. P. 161–172.

18. **Кокубу М.** Зола и зольные цементы. *Пятый междунар. конгресс по химии цемента*. М. : Стройиздат, 1973. С. 405–416.
19. **Волженский А. В. [и др.]**. Бетоны и изделия из шлаковых и зольных материалов. М. : Стройиздат, 1969. 392 с.
20. **В. Х. Кикас [и др.]**. Эффективные зольные цементы на основе летучих зол твердых топлив. *Шестой междунар. конгресс по химии цемента*. М., 1976. Т. 3. С. 112–114.

REFERENCES

1. **Khlopitskiy, O. (2014)**. Stan, problemy ta perspektyvy pererobky zoloshlakovykh vidkhodiv teploelektrostantsiy Ukrainy. *ScienceRise*, 4(2), 23–28 (in Ukrainian).
2. **Kalgin, A., Fakhratov, M., Kikava, O., Bayev, V. (2002)**. Promyshlennyye otkhody v proizvodstve stroitelnykh materialov, 131 (in Russian).
3. **Yao, Z. T., Tang, J. H., Xi, Y. Q., Ji, X. S., Ge, L. Q., Xia, M. S., Sarker, P. K. (2015)**. A comprehensive review on the applications of coal fly ash. *Earth-Science Reviews*, 141, 105–121.
4. **Volzhenskiy, A., Ivanov, I., Vinogradov, B. (1984)**. Primeneniye zol i toplivnykh shlakov v proizvodstve stroitelnykh materialov (in Russian).
5. **Ismail, I., Bernal, S. A., Provis, J. L., San Nicolas, R., Van Deventer, J. S. J., Hamdan, S. (2014)**. Modification of phase evolution in alkali-activated blast furnace slag by the incorporation of fly ash. *Cement and Concrete Composites*, 45, 125–135.
6. **Berry, E.E., Malhotra, V.M. (1982)**. Fly ash for use in concrete – a critical review. *ACI J*, 2(3), 59–73.
7. **Lane, R.O., Best, J.F. (1982)**. Properties and use of fly ash in Portland cement concrete. *Concrete International*, 4(7), 81–92.
8. **Gutteridge, Walter. A., Dalziel, John A. (1990)**. Filler cement: the effect of the secondary component on the hydration of portland cement. *Cement and Concrete Research*, 20, 778–782.
9. **Durdziński, P. T., Dunant, C. F., Ben Haha, M., Scrivener, K. L. (2015)**. A new quantification method based on SEM-EDS to assess fly ash composition and study the reaction of its individual components in hydrating cement paste. *Cement and Concrete Research*, 73, 111–122.
10. **Savitskiy, N., Pavlenko, T., Abbasova, A. (2014)**. Properties of thermal power plants ash and concretes made on its basis. *Theoretical Foundations of Civil Engineering*, 22, 33–38.
11. **Li, G. (2004)**. Properties of high volume fly ash concrete incorporating nano SiO₂. *Cement and Concrete Research*, 34(6), 1043–1049.
12. **Berryman, C., Zhu, J., Jensen, W., Tadros, M. (2005)**. High percentage replacement of cement with fly ash for reinforced concrete pipe. *Cement and Concrete Research*, 35, 1088–1091.
13. **Malhotra, V. M., Mehta, P. K. (2002)**. High Performance, High Volume Fly Ash Concrete. *Supplementary Cementing Materials for Sustainable Development*, 101.
14. **Savytskyi, M. V., Sokolov, I. A., Storozhuk, M. A., Abbasova, A. R. (2016)**. Efektyvnyy sposib vykorystannya zoly TES v budivnytstvi. *Stroitelstvo, materialovedeniye, mashinostroyeniye: sb. nauch. tr. Pridneprov. gos. akad. str-va i arkhitektury*, 90, 133–140 (in Ukrainian).
15. **Ziyi, Xu & Linzhy, Liu (1986)**. Research on superfine fly ash and its activity. *Proc. Beijing Int. Symp. Cem. and Concr., Beijing, May 14–17, 1*.
16. **Entin, Z. B. & Strzhalkovskaya, N. V. (2009)**. Yeshche raz o zolakh-unose TES dlya proizvodstva tsementa. *Tsement i yego primeneniye*, 2, 106–111 (in Russian).
17. **Larrard, Francois de. (1989)**. Ultrafine particles for the making of very high strength concretes. *Cement and Concrete Research*, 19, 161–172.
18. **Kokubu, M. (1973)**. Zola i zolnyye tsementy. *Pyatyy mezhdunar. kongress po khimii tsementa*, 405–416 (in Russian).
19. **Volzhenskiy, A. V., Burov, YU. S., Vinogradov B. N. (1969)**. Betony i izdeliya iz shlakovykh i zolnykh materialov, 392 (in Russian).
20. **Kikas, V. KH., Piksary, E. I., Khayn, A. A., Laul, I. A. (1976)**. Effektivnyye zolnyye tsementy na osnove letuchikh zol tverdykh topliv. *Shestoy mezhdunar. kongress po khimii tsementa*, 3, 112–114 (in Russian).

Utilization of ash from thermal power plants in the concrete production

*Vasil Klapchenko, Grigory Krasnyansky,
Irina Aznauryan, Irina Kuznetsova*

Summary. In order to reduce the cost and energy intensity of concrete, reducing the negative impact on the environment during its production, industrial waste is widely used, in particular, the ash of removal of heat and power plants. The results of studies of equilibrium water-holding and mass-transfer properties of a soluble part of concrete with additives of ashes of thermal power stations are presented in order to obtain additional information on the mechanism of interaction between particles of ash and cement and its relationship with the strength indicators of the cement-ash materials. The methods of isotherms of desorption and capillary impregnation are measured equilibrium moisture content at different humidity of air, differential gradient distribution curves according to radii, maximum moisture content, capillary-toporosity and coefficient of mass transfer of the rising part of concrete with additives of ashes of Krivorizhsky and Ladyzhinskaya TPPs. The results were obtained for specimens that were subjected to thermolysis and for specimens after 28 days of prime hardening. In the approximation of the monodisperic globular structure of the investigated materials, the effective radius of pores involved in the mass transfer and the coefficient of filtration are calculated.

The compressive strength of these materials is also measured. On the basis of the conducted researches, the nature of the influence on the change in the strength parameters of these materials of such factors as granulometric, chemical, phase composition of ash, water-cement ratio, and curing mode is established. It is shown that in order to adequately integrate the obtained results it is necessary to simultaneously take into account such factors as the content of ash in the mixture, the water-cement ratio, porosity, effective pore radius, pore size distribution. It is shown that there is a gap-free correlation between the strength of materials compression and the coefficient of filtration. There were proposed optimal concrete compositions with ashes additions.

Key words. Concrete, thermal power plants ash, water holding and mass transfer characteristics, strength.