

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БЕЗУСАДОЧНЫХ ЗОЛО- ЦЕМЕНТНО-ПЕСЧАНЫХ РАСТВОРОВ

Бейсембаева Сабина Акпаровна

преподаватель кафедры СМиТ, магистр техники и технологий
Карагандинский государственный технический университет
Казахстан, г. Караганда

Рахтаев Абылгазы Серикович

преподаватель кафедры СМиТ, магистрант гр. ПСКМ
Карагандинский государственный технический университет
Казахстан, г. Караганда

Сыздыкова Салтанат Қуатқызы

ассистент кафедры СМиТ, магистр
Карагандинский государственный технический университет
Казахстан, г. Караганда

Аннотация: Как известно, твердение портландцемента сопровождается усадочными деформациями и приводит к трещинообразованию материалов на его основе.

Факторами, способствующими расширению, являются: образование этtringита и/или гидроксида кальция. Исходя из этих условий, для получения расширяющихся цементов применяют различные материалы, основными из которых являются гипс и глиноземистый цемент, высококальциевая зола.

Высококальциевая зола будет обеспечивать расширение за счет поздней гидратации пережженного оксида кальция, а комплекс гипс + глиноземистый цемент- за счет образования дополнительного количества этtringита. При этом в работе Й. Штарка установлена зависимость степени расширения искусственного камня за счет образования этtringита при твердении расширяющихся цементов при различных температурах.

Поэтому целью данного исследования являлось выявление влияние режима твердения на собственные деформации золо-цементного вяжущего.

Ключевые слова: промышленные отходы, зола, высококальциевая зола, цементно-зольные композиции.

THEORETICAL BASES OF USE OF NON-SHRINKABLE ASH-CEMENT-SAND SOLUTIONS

Beisembayeva Sabina Akparovna

teacher of the Department of
Building materials and technology, master of engineering and technology
Karaganda State Technical University
Kazakhstan, Karaganda

Rakhtayev Abylgazy Serikovich

teacher of the Department of
Building materials and technology, master's student of PSCM group
Karaganda State Technical University
Kazakhstan, Karaganda

Syzdyqova Saltanat Quatqyzy

assistant of the Department of
Building materials and technologies, master of engineering and technology
Karaganda State Technical University

Abstract: As is known the hardening of portland cement is accompanied by shrinkage deformations and leads to cracking of materials based on it. The factors contributing to the expansion are: formation of ettringite and/or calcium hydroxide. Based on these conditions, for the production of expanding cements, various materials are used, the main of which are gypsum and alumina cement, high-calcium ash. High-calcium ash will provide expansion due to late hydration of burnt calcium oxide, and gypsum + alumina cement complex - due to the formation of additional amounts of ettringite. At the same time in the work of Y. Shtark the dependence of the degree of expansion of artificial stone due to the formation of ettringite during hardening of expanding cements at different temperatures was established. Therefore, the purpose of this study was to identify the effect of the hardening regime on the intrinsic deformation of the ash-cement binder.

Keywords: industrial wastes, fly ash, high calcium fly ash, cement-fly ash compositions.

Каждый год количество образующихся отходов в странах с высоким уровнем развития составляет около 15 т на человека, в странах, где основным источником дохода служит сырье, до 50-100 т, в РК же, это значение доходит до 60 т.

На основную долю отходов в Казахстане приходятся области промышленности, а также вскрышные породы горнодобывающей отрасли, хвостами обогащения, золошлаковые отходы.

Основными техногенными отходами ТЭС и ГРЭС были и остаются по сей день, золошлаки и дымовые газы. Выход золошлаковых отходов имеет зависимость от вида топлива и для бурых углей варьируется в пределах 10-15%, для каменных - 30-40%. В РК ежегодный выход золы и золошлаковых смесей при сжигании углей доходит до 19 млн. т, и к настоящему времени в золоотвалах их накоплено более 300 млн.т.

Поэтому реализация по повсеместному внедрению золы во многие составы цементных композиций является одной из актуальных проблем на сегодняшний день.

Изучая процессы твердения цементных композиций, можно сказать, что они сопровождаются объемными изменениями, в результате которых возникают деформации усадки, которые обусловлены характером физико-химических процессов, протекающих в сложной гетерогенной капиллярно-пористой структуре камня цемента [1].

Известно [2], что деформации усадки имеют зависимость от влагопотерь материала, но эта зависимость имеет довольно сложный характер. У цементного камня, который твердеет на воздухе в течение 5 лет, она составляет примерно 3 мм на 1 м. Для бетонов - около 0,2 - 0,4 мм/м в течение года [3]. Усадка идет на увеличение пропорционально логарифму времени.

Впоследствии, усадочные деформации ведут к появлению трещин, а в дальнейшем и к уменьшению прочностных и износостойких характеристик изделий.

Физико-химические процессы схватывания и твердения обычных цементов сопровождаются суммарной усадкой, которая выражается в уменьшении внешнего объема твердеющего цемента на протяжении длительного периода, в связи с этим, увеличивается пористость, а в некоторых случаях - происходит напряжение структуры и частичное разрушение цементного камня.

Виды усадочных деформаций

И.В. Кравченко, систематизировав представления о явлении усадки, выделяет 3 вида усадки: физическая, химическая и термическая [4].

Физическая усадка вызвана, в первую очередь, избытком воды затворения, постепенно испаряющейся из бетона и цементного камня. Этот процесс происходит медленно, причем сначала вода будет испаряться из крупных полостей и пор, а затем из капилляров все меньшего диаметра. Внешние слои будут терять влагу быстрее, чем

внутренние. Испаряться вода будет до того момента, когда установится равновесие между содержанием влаги в образце и в окружающей среде (относительная влажность). Вода может испаряться также из образца не полностью насыщенного водой, но влажность которого, выше значения, соответствующего относительной влажности окружающей среды [5-9].

Процессы, которые происходят при усадке на молекулярном уровне, называются химической усадкой. Гидраты, образующиеся при затворении портландцемента цементно-водой, занимают меньший объем, чем сумма безводных соединений и воды [10]. Уменьшение истинного объема системы «цемент + вода» составляет 4-5 см на 100 г портландцемента [7].

Одна из теорий объясняет процесс усадки действием капиллярного давления, возникающих в микропорах и капиллярах цементного и увеличивающегося с уменьшением влажности внешней среды. Под действием этого давления происходит сжатие цементного камня и уменьшение его объема [6]. Согласно теории Михаэлиса, усадка является результатом высыхания набухших коллоидов. Ф. Ли рассматривает усадку как необратимое уменьшение объема цементного камня в результате снижения его водосодержания.

По данным А. Шейнина, усадка зависит от соотношения кристаллических и гелевидных частиц: чем больше гелевидных частиц, тем больше конструкция предрасположена к усадке [11].

К химической усадке также относят явление контракции (стяжения), которая отражает характер гидратации и твердения минеральных вяжущих, когда при возникновении гидратов образуется более плотное расположение атомов [5, 6].

Термическая усадка вызвана постепенным охлаждением бетона, при уменьшении скорости тепловыделения [6].

С точки зрения современных физико-химических представлений о механизме процессов схватывания и твердения минеральных вяжущих, усадка цементного камня и бетона обуславливаются сочетанием и взаимосвязью физико-химических и физико-механических явлений, протекающих в твердеющем цементе.

Минералогический состав цемента

Различие в усадке за счёт применения различных сортов цемента может достигать 50 %. Так, быстротвердеющий цемент даёт усадку примерно на 10 % большую, чем обычный цемент, для пуццоланового портландцемента также характерна большая усадка. Но наибольшая усадка характерна для высокопрочных цементов [4, 12 - 15].

Чем выше содержание в цементе СзА, тем больше расширение раствора в воде, что связано с образованием большего количества крупнокристаллического этtringита, уменьшающего усадочные деформации. Чем выше содержание С28, тем больше усадка раствора на воздухе и меньше его растворение в воде [16 - 18].

Тонкость помола

Усадка цементного камня тем больше, чем дисперснее цемент. Но это справедливо лишь для начальных сроков твердения (до 1-2 месяцев). При дальнейшем же твердении показатели усадки обычно выравниваются [3].

Цементные композиции с добавкой оксидов кальция и магния

Весьма перспективным является изготовление расширяющихся и безусадочных цементов на оксидной основе: гидраты оксидов кальция и магния являются стабильными соединениями, и, в отличие от цементов на основе сульфоалюминатных композиций, в цементном камне на их основе не происходят фазовые изменения, ведущие к нарушению структуры и сбросам прочности.

Составы с СаО

Теоретически и экспериментально было показано, что введение добавки извести увеличивает начальное расширение цементного камня, а добавка поверхностно-активных веществ стабилизирует полученное расширение. С учетом этих данных был разработан

безусадочный состав на основе портландцемента. В качестве поверхностно-активного вещества была принята газообразующая кремнийорганическая жидкость ГКЖ-94. Этот цемент может быть получен на рядовом портландцементном клинкере с введением добавки 0,1 % ГКЖ-94 при помоле клинкера и 10 % CaO с водой затворения.

Безусадочный цемент по прочности не отличается от контрольного, так как указанное снижение прочности находится в пределах точности опыта [19,20].

В исследовании В. С. Рамачадрана было показано, что объемное расширение дисков из цемента с CaO больше, чем с MgO при их эквивалентном содержании в образцах. Однако, при превращении CaO в Ca(OH)₂ молярный объем изменяется на 90 %, а при превращении MgO в Mg(OH)₂ - на 117 %, т.е. должна наблюдаться противоположная зависимость. Это объясняется разной гидратационной активностью CaO и MgO. Кроме того, различны механизм их гидратации, размер частиц, степень их закристаллизованности и кристаллизационного давления [21].

Составы с MgO

Использовать в качестве расширяющей добавки оксид магния с точки зрения энергозатрат предпочтительнее, чем оксид кальция: температуры разложения карбоната и гидроксида магния ниже, чем у аналогичных кальциевых соединений. Однако производство расширяющихся и безусадочных цементов с использованием MgO не получило широкого распространения вследствие того, что при определенных условиях гидратация MgO может приводить к неравномерности изменения объема твердеющего цемента.

Расширение зависит от размера кристаллов периклаза, который с повышением температуры обжига увеличиваются и снижают активность MgO. В заводской лаборатории ОАО «Теплоозерский цемент» и параллельно – в лаборатории БГТУ им. Шухова были испытаны цементы марки М500, содержащие до 1 % MgO. Результаты измерений деформации свидетельствуют, что к 15 суткам расширение цементов опытных партий заканчивается и составляет 0,2-0,3 %. Это обеспечивает компенсацию усадочных деформаций при твердении цемента на воздухе.

С увеличением содержания MgO в глиноземистом цементе до 5 % при увеличении расширения от (0,2-0,3) % наблюдается значительное снижение прочности (до 15 %).

Твердение цементов в гидротермальных условиях (избыточное давление 2 МПа, T=180 °C) увеличивает расширение до 2,5 % при сохранении высокой прочности.

Таким образом, введение добавки 1 % MgO в портландцемент позволяет компенсировать усадку при твердении бетонов и растворов, причем прочностные показатели не ухудшаются, а водопроницаемость снижается в 2 раза, что является большим преимуществом. Незначительное расширение данного цемента позволяет отнести его к классу безусадочных [19].

Состав и строительно-технические свойства высококальциевых зол

Химический состав

Одними из изученных в настоящее время являются золы от сжигания бурых углей, в частности Канско-Ачинских, а в Казахстане – г. Усть-Каменогорск.

Исследованиями ученых выявлено, что золы углей КАТЭЖа являются довольно нестабильным техногенным сырьем. Содержание основных оксидов (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO) в них колеблется в широком диапазоне. Эти золы относятся к средневысококальциевым. По среднестатистическим данным характеристик состава зол, полученных на ТЭЦ при сжигании бурых углей в котлоагрегатах с жидким шлакоудалением, можно определить, что золы углей КАТЭЖа в порядке возрастания основности и содержания свободного CaO распределяются следующим образом: Ирша-Бородинские, Назаровские, Березовские. При этом конкретный состав золы того или иного угля зависит как от типа котлоагрегатов, так и от зольности угля.

Введение в состав растворов высококальциевой золы улучшает их перекачиваемость, уменьшает их расслаиваемость и водоотделение. Естественно, уменьшается и расход вяжущего.

Исследованиями доказано, что при применении высококальциевой золы в растворах можно сэкономить на 1 м³ 40-60 кг цемента и 30-60 литров известкового теста (в сложных растворах) и 40-60 кг цемента в цементных [22, 23, 24].

Помимо функции расширяющей добавки в растворах высококальциевая зола выполняет функцию заполнителя. Благодаря этому достигается положительный эффект, который заключается в снижении расхода высокомарочных цементов, это особенно актуально при приготовлении штукатурных растворов. Кроме этого, повышается плотность затвердевших составов, их водонепроницаемость и теплозащитные свойства.

Высокие теплозащитные свойства объясняются также низким коэффициентом теплопроводности стекловидной фазы золы [25].

При исследовании же отечественных месторождений угля, где находятся зольные и шлаковые отходы, можно увидеть, что при проведении экспериментов с золой и другими отходами промышленности, наиболее подходящей добавкой для улучшения свойств цементной композиции, является зола Усть-Каменогорской ТЭЦ (продукт отхода Кузнецкого угля).

Содержание основных оксидов в золошлаковых отходах представлено в таблице 1.

Таблица 1

Содержание основных оксидов в золошлаковых отходах

Наименование месторождения и ТЭЦ	Содержание, %									
	Si O ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O 3	CaO	MgO	TiO ₂	SiO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	
Семипалатинская ТЭЦ (Кузнецкий уголь)	55,3	17,3	3,2	3,03	1,86	1,4	0,29	1,86	0,72	
Усть-Каменогорская ТЭЦ (Кузнецкий уголь)	56,9	18,8	3,2	3,59	2,12	1,44	0,37	2,6	0,8	
Экибастузская ГРЭС-1 (Экибастузский уголь)	52,3	25,7	5,26	1,53	0,4	-	1,68	0,03	0,6	

При введении высококальциевой золы в состав вяжущего наблюдается эффект компенсации усадочных деформаций цементного камня (рисунок 1). Линейному расширению цементно-зольного камня в большей степени способствуют фазовые превращения при гидратации высококальциевой золы.



Рисунок 1 - Собственные деформации золо-цементного и цементного камней во времени

В большей степени на собственные деформации цементно-зольных композиций оказывает влияние содержание СаО своб в золе (рисунок 2).

Увеличение количества свободной извести золы приводит к росту собственных деформаций расширения цементно-зольной композиции, однако, при содержании СаО свобод менее 3,5 % наблюдается усадка, подобно усадке цементного камня.

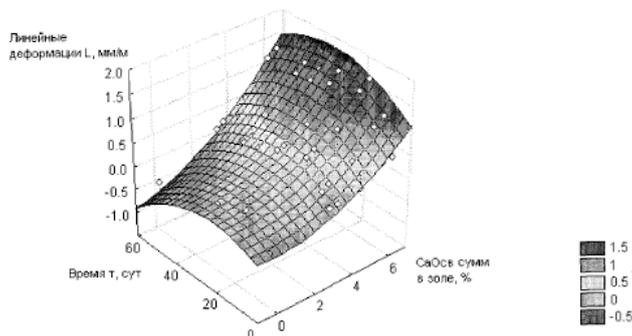


Рисунок 2- Линейные деформации растворного камня с ВКЗ разного содержания суммарного СаО своб- здесь и далее К под уравнением регрессии коэффициент корреляции

При этом на величину собственных деформаций оказывают влияние условия твердения образцов (рисунок 3). Относительная влажность 100 % обеспечивает деформации расширения цементно-зольного камня, содержащего высококальциевую золу с различным количеством свободной извести (от 0,5 до 5,1 %). В то время как цементный камень дает усадку в таких условиях. Последующее твердение образцов в воздушно-сухих условиях (влажность 60-70 %) позволяет выявить золы, не обеспечивающие компенсацию усадки цементного камня.

Таким образом, деформации расширения зольно-цементной композиции будут иметь зависимость от содержания СаО свобод в золе. Как видно из рисунка 2, безусловное твердение растворной части камня отмечается для зол с содержанием не менее 3,5 % СаО свобод. Для возможности применения высококальциевой золы с содержанием СаО свобод менее 3,5 % необходимо введение в состав цементно-зольного вяжущего дополнительных расширяющих компонентов.

Как выше и упоминалось, к такому сырью относится зола Усть-Каменогорского месторождения.

Помимо функции расширяющей добавки в растворах высококальциевая зола выполняет функцию заполнителя. Благодаря этому достигается положительный эффект, который заключается в снижении расхода высокомарочных цементов, это особенно актуально при приготовлении штукатурных растворов. Кроме этого, повышается плотность затвердевших составов, их водонепроницаемость и теплозащитные свойства.

Высокие теплозащитные свойства объясняются также низким коэффициентом теплопроводности стекловидной фазы золы [25].

Список литературы:

1. Красильников, К.Г. Физикохимия собственных деформаций цементного камня / К.Г. Красильников, Л.В. Никитина, Н.Н. Скоблинская. - М.: Стройиздат, 1980. - 256 с.
2. Королев, Е.В. Усадочные деформации и внутренние напряжения в радиационно-защитных растворах на основе высокоглиноземистого цемента / Е.В. Королев, Н.А. Очкина, Ю.М. Баженов, А.П. Проишин, С.М. Саденко // Строительные материалы. - 2004. - №6. - С. 27-29.
3. Волженский, А.В. Минеральные вяжущие вещества / А. В. Волженский. - М.: Стройиздат, 1986. - 464 с.
4. Кравченко, И.В. Расширяющиеся цементы / И.В. Кравченко. - М.: Госстройиздат, 1962. - 164 с.

5. Ползучесть и усадка бетона и железобетонных конструкций / под ред. С. В. Александровского. - М.: Стройиздат, 1976. - 286 с.
6. Мчедлов-Петросян, О.П. Расширяющиеся составы на основе портландцемента / О. И. Мчедлов-Петросян, Л. Г. Филатов. - М.: Стройиздат, 1965. - 139 с.
7. Пащенко, А. А. Новые цементы / А.А. Пащенко, Г.М. Бакланов, Е.А. Мясникова. - Киев: Будивельник, 1974. - 234 с.
8. Пащенко, А. А. Теория цемента / А. А Пащенко, Е. А. Мясникова, В.С. Гумен. - Киев: Будівельник, 1991. - 168 е.
9. Демьянова, В. С. Напряжения в бетоне вследствие температурных и усадочных деформаций / В.С. Демьянова // Известия ВУЗов: Строительство, 2004. - №4. - С. 25-27
10. Тейлор, Х. Химия цемента / Х. Тейлор - М.: Мир, 1996. - 620 с.
11. Шейкин, А.Е. Структура, прочность и трещиностойкость цементного камня / А.Е. Шейкин. - М. : Стройиздат, 1974. - 192 е.
12. Шейкин, А.Е. Безусадочный портландцемент / А.Е. Шейкин, Т.Ю. Якуб. - М. : Изд-во литературы по строительству, 1966. - 104 с.
13. Кутателадзе, К.С. Алунитовые безусадочные, расширяющиеся и напрягающие цементы (АБЦ, АРЦ и АНЦ) / К.С. Кутателадзе, Т.Г. Габададзе, Н.Г. Нергадзе // Шестой международный конгресс по химии цемента. - 1976. - С. 189 - 191.
14. Николаев, М.М. Добавка для безусадочных и расширяющих растворов и бетонов / М.М. Николаев, Г.В. Захарова // Строительные материалы. - 1989. - № 8. - С. 20 - 23.
15. Будников, П.Н. Химия и свойства глиноземистого и расширяющегося цемента / П.Н. Будников, И.В. Кравченко // В кн. Новое в химии и технологии цемента. - М., 1962. - 155 с.
16. Бабушкин, В.И. Исследование физико-химических процессов при гидратации и твердении расширяющихся цемента / В.И. Бабушкин, Л.П. Макрицкая, Н.В. Новиков, В.Г. Зинов // В кн. Шестой международный конгресс по химии цемента. ТЗ. - М., 1976. - С. 187 - 189.
17. Красильников, К.Г. Природа объемных деформаций при твердении расширяющихся цемента / К.Г. Красильников, Л.В. Никитина // Труды НИИЖБ. Выпуск 7. - М., 1972. - С. 68 - 74.
18. Никитина, Л.В. Зависимость между условиями кристаллизации этtringита и развитием деформаций расширения при твердении сульфатсодержащих цемента / Л.В. Никитина, А.И. Лапшина, К.Г. Красильников // Труды НИИЖБ. Выпуск 7. - М., 1972. - С. 18-25.
19. Коновалов, В.М. Цемент с компенсированной усадкой / В.М. Коновалов, А.В. Черкасов, Д.А. Мишин, А.В. Литовченко, А.Н. Сысоев // Строительные материалы. - 2007. - №8. - С. 26-28.
20. Данюшевский, В.С. Тампонажный цемент с большой величиной расширения на основе окиси кальция / В.С. Данюшевский, В.С. Баюпутов, П.Ф. Чхао, В.М. Фридман // Цемент. - 1972. - № 1. - С. 18 - 19.
21. Рамачандран, В.С. Добавки в бетон / В.С. Рамачандран. - М.: Стройиздат, 1988. - 571 с.
22. Овчаренко, Г.И. Зола углей КАТЭЖа в строительных материалах / Г.И.Овчаренко. - Красноярск: Изд-во Краснояр. ун-та, 1992. - 216 с.
23. Бетоны и растворы с применением золы ТЭС. - М.: Стройиздат, 1991.-58 с.
24. Бабачёв, Г.Н. Зола и шлаки / Г.Н. Бабачёв. - Киев ; Будівельник, 1972. - 192с.
25. Овчаренко, Г.И. Оценка свойств углей КАТЭЖа и их использование в тяжелых бетонах / Г.И. Овчаренко, Л.Г. Плотникова, В.Б. Францен. - Барнаул ; Изд-во АлтГТУ, 1997. - 149 с.

