

ОБРАЩЕНИЕ С ЗОЛОШЛАКАМИ

3.5. Направления применения золошлаков энергетических углей

3.5.2.4. Масштабное использование кальциевой летучей золы при производстве гидравлических вяжущих для дорожной одежды

К. Чаралампиду, И. Папайанни — Университет Аристотеля в Салониках, Греция

М. Чаниотакис — Titan Cement S.A, Греция

С. Цимас — Национальный технический университет в Афинах, Греция

АННОТАЦИЯ

С технической точки зрения строительство дорожной одежды с использованием бетона имеет много преимуществ, особенно, при перевозке тяжеловесных грузов. Тем не менее, использование бетонного дорожного покрытия часто приводит к более высокой начальной стоимости по сравнению со стоимостью асфальтового покрытия, хотя срок службы дороги, выполненной из бетона, как правило, дольше.

Разработка дешевых гидравлических вяжущих, имеющих достаточную прочность, для их коммерческого применения будет способствовать снижению первоначальной стоимости бетонного покрытия.

В статье описаны предпринятые в этом направлении усилия. Летучие золы с различным содержанием свободной извести и сульфатов смешивают в лаборатории с клинкером и другими минеральными добавками, таким образом, в смеси должно быть не менее 50 % летучей золы и 20 % клинкера. В качестве добавок были использованы известняковый наполнитель и природный местный пуццолан. Был исследован ряд смесей, произведенных в лабораторной мельнице для определения оптимальных пропорций требуемого строительного раствора, прочность которого через 28 дней составит 40 МПа. Помимо набора прочности было также исследовано постоянство объема. Приведены наблюдения относительно размолоспособности летучей золы, а также комментарии по соотношению состава летучей золы и прочностным показателям. Хотя производительность существующей лабораторной мельницы была ограничена и не соответствовала реальному потенциалу смешивания компонентов, оказывается, что при достижении остатка на сите R45=2-10 % прочность смесей через 28 дней составила 40±2 МПа. В этих смесях 60 % клинкера было замещено кальциевой золой. Такие показатели прочности были получены даже несмотря на то, что водопотребление смесей было выше, чем у контрольной смеси. Требуемая прочность смесей, в которых было замещено 70 % клинкера, была достигнута через 90 дней. Прочность смесей, в которых кальциевой золой было замещено 80 % клинкера, составила 30 ± 2 МПа через 90 дней. В золовых смесях, в которых показатель R45=2-5 %, прочность через 28 дней достигла уровня 10-20 МПа. На основании этого исследования представляется возможным масштабное производство гидравлических вяжущих из летучей золы, и, тем самым, открываются новые области использования кальциевой золы.

Ключевые слова: масштабное производство гидравлических вяжущих из летучей золы, кальциевая летучая зола, цемент, клинкер, пуццолан, известняк.

Примечание: Настоящая работа была выполнена при поддержке греческой научно-исследовательской программы TEFRODOS.

ВВЕДЕНИЕ

Массовое производство зольного бетона для дорожной одежды является обычным явлением в США и Северной Европе. Однако, относительно высокие первоначальные затраты по сравнению с асфальтовым покрытием препятствуют широкому его использованию. Таким образом, производство недорогих, смешанных, эффективных гидравлических вяжущих открывает новые пер-

спективы для строительства дорожной одежды из бетона. Летучая зола электростанций Греции содержит, в основном, большое количество кальция, и только 10% из 12 млн тонн золы в год используется при производстве цемента [1]. Кроме того, уровень утилизации этих побочных продуктов будет увеличиваться, если умело регулировать свойства летучей золы - высокое содержание свободной извести, сульфатов, разнообразный химический состав и крупность частиц, а также необходимость дополнительного измельчения золы. Добавка больших объемов летучей золы в многокомпонентные цементы при производстве гидравлических вяжущих экономически обоснованного качества с контролируемыми характеристиками для их использования для дорожной одежды является предметом следующих основных исследований. Многокомпонентные цементы, содержащие большое количество золы, считаются сопоставимыми с большими объемами летучей золы, которые добавляют при производстве бетона на заводах [2].

Выполненные с 90-ых гг. научно-исследовательские работы [3] в области смешивания клинкера и золы показали, что зола способствует набору прочности в большей степени, чем те добавки, которые часто вводят в случае использования кремниевой золы.

ОБЛАСТЬ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РАБОТ

Задача лабораторных экспериментов совместного размола (портландцементный клинкер с летучей золой и другими добавками) - производство гидравлических вяжущих достаточной прочности. Цель состояла в достижении прочности 40 ± 2 МПа через 28 дней путем совместного измельчения, в основном, летучей золы и клинкера. Также было использовано небольшое количество известняка и пуццолана.

Было исследовано четыре различных типа летучей золы от 2 разных ТЭС. Во-первых, были отобраны контрольные пробы, состоящие из 100% клинкера (клинкер + гипс) и 100 % летучей золы. Во-вторых, клинкер был частично замещен, в основном, летучей золой и затем, известняком и пуццоланом. Летучая зола, составляла, по меньшей мере, 50 % от общего объема всех смесей, а содержание клинкера был снижено до 20 %.

КОМПОНЕНТЫ СМЕСИ

Основная идея заключалась в создании масштабного производства экономически эффективных вяжущих из летучей золы. Составляющие смеси, которые были использованы, приведены в табл. 1. Клинкер был произведен промышленным предприятием ТИТАН путем сжигания высоко-сульфатного кокса в июле 2011 г. Месторождением гипса - карьер Крита, называемый Алтси. Пуццолановый и чистый известняковый наполнители доставили из карьеров Северной Греции рядом с ТЭС Салоники. Четыре типа летучей золы были отобраны с двух раз-

личных электростанций, Агиос Димитриос и Аминтео во Флорине. Клинкер, гипс, пуццолан и известняк были обезвожены (кроме клинкера), прошли тонкое измельчение и гомогенизацию до их использования. Триэтанолмин как измельчающий агент, был использован во всех смесях.

Таблица 1. Физико-химические свойства основных компонентов для производства гидравлических вяжущих

	Потери при прокаливании, %	Нерастворимые остатки, %	Содержание SO ₃ , %	Остаток на сите R45, %	Содержание свободной извести, %
Клинкер	0,01	0,01	1,47		
Гипс	21,26	0,46	44,52		
Известняк	44,47				
Пуццолана (Реактивный кремний 30,78%)	6,04	81,58			
Летучая зола AD1	2,94	19,14	6,81	36,5	13,0
Летучая зола F	1,15	30,36	4,14	42,3	2,4
Летучая зола AD2	1,29	32,74	4,95	45,0	6,5
Летучая зола AD3	5,3	20,89	6,49	30,4	10,0

Были выбраны летучая зола ТЭС Агиос Димитриос, поскольку в ней имеется разное содержание сульфатов. Как видно из табл. 1, количество свободной извести повышается при увеличении содержания сульфатов и наоборот [1] [4]. Например, летучая зола F имеет более низкое содержание свободной извести - 2,4 % и сульфата - 4,14 %. Соответственно, летучая зола AD1 имеет более высокое содержание свободной извести - 13 % и содержание сульфатов - 6,81 %.

КОМПОНЕНТЫ ГИДРАВЛИЧЕСКИХ ВЯЖУЩИХ

В табл. 2 представлены все различные компоненты зольного цемента. Сначала были исследованы два компонента - летучая зола и клинкер. Затем в двухкомпонентные смеси, содержащие золу и клинкер, было добавлено 10 и 20 % известняка. Наконец, были произведены четырехкомпонентные смеси, которые должны были придавать бетону более высокую прочность по сравнению с используемыми бинарными смесями [5].

Таблица 2. Составляющие гидравлических вяжущих

	Содержание клинкера, %	Содержание золы, %	Содержание известняка, %	Содержание пуццолана, %
Контрольный образец цемента СЕМ I32,5N	100	0	0	0
	0	100	0	0
Зольный цемент	20	80	0	0
	30	70	0	0
	40	60	0	0
Зольный цемент с известняком	30	60	10	0
	20	60	20	0
Зольный цемент с известняком и пуццоланом	25	50	20	5
	20	50	20	10

Гидравлические вяжущие были изготовлены в небольшой лабораторной шаровой мельнице. Физико-химические анализы используемых компонентов представлены в табл. 1.

Прочность на сжатие всех полученных смесей составила 40 ± 2 МПа после 28-дневного влажного отверждения. Для достижения желаемой цели при изготовлении каждой смеси были исследованы различные комбинации времени измельчения и объема обрабатываемых образцов. После ряда испытаний для достижения заданной удельной поверхности по Блейну были произведены призматические испытательные образцы согласно стандарту EN 196-1; они были выдержаны в течение 28 дней и проверены на прочность на сжатие. Если прочность на сжатие не была в диапазоне от 38 до 42 МПа, то точно такой же состав был изготовлен заново при другом параметре по Блейну.

КОНТРОЛЬНАЯ СМЕСЬ СЕМ I 32,5N

Контрольная смесь СЕМ I32,5N была изготовлена из клинкера и гипса для сравнения физико-химических свойств при добавлении летучей золы. Были исследованы три контрольные смеси с различными величинами удельной поверхности по Блейну (табл. 3). Тот же состав был использован при производстве всех трех смесей.

Сначала контрольная смесь С_В была изготовлена и исследована. Прочность на сжатие составила 45,7 МПа, что оказалось выше требуемой, поэтому время измельчения было сокращено до 25 минут. Кроме того, количество материала было снижено с 7 до 5 кг во избежание появления неизмельченного материала в связи с небольшим временем измельчения. Прочность на сжатие полученной контрольной смеси С_А составила 8,2 МПа через 28 дней, что точно вписывалось в нужную целевую область. В итоге прочность на сжатие контрольной смеси С_С с более высоким параметром по Блейну составила 51,9 МПа при водопотреблении 29,5 %. Рост водопотребления на 1,5 % вследствие роста удельной поверхности по Блейну на 1200 пунктов, от 2400 см²/г (смесь С_А) до 3566 см²/г (смесь С_В), не считается важным при высокой прочности на сжатие - 13,7 МПа через 28 дней.

Начальное время схватывания было почти одинаковым для двух смесей С_А и С_В - 190 и 200 мин, соответственно, что и ожидалось, поскольку у них было одинаковое содержание сульфатов. При исследовании смеси С_С начальное время схватывания было более низким - 170

мин, что противоречит немного завышенному содержанию сульфата 2,49 %.

Отношение прочности на сжатие через 7 и 28 дней свидетельствует о том, что изменение прочности является одинаковым для всех смесей.

Таблица 3. Физико-химические и механические свойства контрольных смесей СЕМІ32,5N

Контрольные смеси		С _А	С _В	С _С
Количество, кг		5	10	10
Время размола, мин		25	45	75
Физические свойства (EN 196-6)	Удельная поверхность по Блейну, см ² /г	2400	3000	3566
	Остаток на сите R45 мкм, %	14,7	5,7	1,5
Химические свойства (EN196-2)	Потери при прокаливании, %	1,0	1,1	1,2
	Нерастворимые остатки, %	0,08	0,10	0,08
	Содержание SO ₃ %	2,21	2,35	2,49
	Содержание свободной извести, %	1,2	1,4	1,4
Исследования строительных растворов (EN 196-3)	Водопотребление, %	28,0	29,0	29,5
	Начальное время схватывания, мин	190	200	170
	Расширение, мм	0,0	1,0	1,0
Прочность на сжатие (EN196-1), МПа	Через 1 день		17,2	21,9
	Через 2 дня	20,7	24,5	30,9
	Через 7 дней	29,7	36,5	42,8
	Через 28 дней	38,2	45,7	51,9
	Через 90 дней	47,3	52,5	54,7
Отношение прочности на сжатие через 7 и 28 дней, %		82,5	79,9	82,5

Как видно из рис.1, набор прочности смеси С_А происходит по той же схеме и почти с тем же увеличением на всех стадиях созревания. Прочность смесей С_В и С_С через 2 и 7 дней увеличилась с 9 до 12 МПа. Через 2 дня прочность на сжатие повысилась от 20,7 (С_А) до 24,5 МПа (С_В) и, наконец, достигла 30,9 МПа (С_С). Через 28 и 90 дней прочность на сжатие уменьшилась с

9,1 МПа для смеси С_А до 2,8 МПа для смеси С_С. По-видимому, в смесях при более высоких показателях по Блейну «плато» достигается для потенциальной прочности клинкера. Очевидно, что при более высокой величине удельной поверхности по Блейну потенциальная прочность появляется на более ранних стадиях созревания.

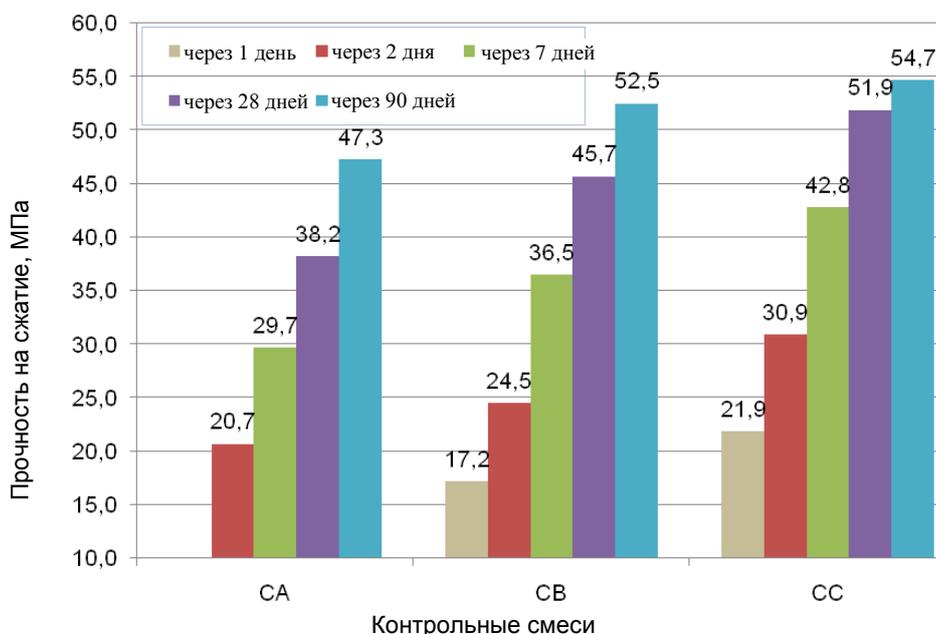


Рис. 1. Набор прочности контрольных смесей СЕМІ32,5N

КЛИНКЕРНЫЕ СМЕСИ С БОЛЬШИМ СОДЕРЖАНИЕМ ЗОЛЫ

Смеси, содержащие 60 % летучей золы

В связи с высоким содержанием сульфата в летучей золе, в смесь золы и клинкера гипс добавлен не был.

Все результаты исследования смеси, содержащей 60 % летучей золы и 40 % клинкера, приведены в табл. 4. Приведены результаты исследований двух различных смесей, содержащих золу F и AD1, а также по одной смеси с золой AD2 и AD3. Вторая смесь AD1B была произведена для проверки результатов расширения смеси AD1A.

Измельчение летучей золы AD было трудоемким из-за проблем со склеиванием. Замечено, что чем выше содержание свободной извести в золе, тем более трудоемким становится процесс размола. Отличным показателем оценки агломерации материала является остаток на сите R45 мкм. Летучая зола AD1A и смесь AD1B с более высоким содержанием свободной извести имели мягкие аг-

Таблица 4. Физико-химические и механические свойства смесей, содержащих 60% летучей золы и 40% клинкера

Летучая зола № замеса		F _A	F _B	AD1 _A	AD1 _B	AD2	AD3
Кол-во, кг		10	5	10	10	5	7
Время измельчения, мин		75	90	100	60	30	40
Физические свойства (EN 196-6)	Удельная поверхность по Блейну, см ² /г	4400	5063	4460	4453	4770	6300
	Остаток на сите R45мкм, %	1,4	2,0	8,4	9,5	5,0	16,2
Химические свойства (EN196-2)	Потери при прокаливании, %	0,9	0,9	1,6	1,7	1,2	3,2
	Нерастворимый остаток, %	18,43	19,16	11,66	12,04	19,21	13,55
	Содержание SO ₃ , %	2,96	2,89	4,54	4,74	3,64	4,55
	Содержание свободной извести, %	2,6	2,5	7,8	8,4	3,9	6,1
Исследование строительных растворов (EN 196-3)	Водопотребление, %	31,0	29,5	(32,0)	(31,5)	32,0	(37,0)
	Начальное время схватывания, мин	190	270	(150)	(165)	230	(180)
	Расширение, мм	1,0	0,0	(15,0)	(24,0*)	3,0	(4,0)
Прочность на сжатие (EN196-1), МПа	Через 1 день	10,9		8,6		6,8	8,8
	Через 2 дня	17,5	15,9	17,0	9,7	15,9	17,7
	Через 7 дней	24,4	24,3	31,8	23,2	25,6	29,9
	Через 28 дней	38,5	39,0	48,5	40,7	38,9	44,6
	Через 90 дней	51,2	46,0	55,9	52,5	47,7	50,6
Отношение прочности на сжатие через 7 дней и 28 дней, %		63,4	62,3	(65,6)	(57,0)	65,8	(67,0)

* Кольца Ле Шателье были выше уровня кипящей воды.

Сравнивая время измельчения всех смесей, для смесей из золы F требуется больше времени для достижения того же уровня прочности. Например, для измельчения смеси с золой AD2 потребовалось всего 30 минут для достижения прочности 38,9 МПа через 28 дней. И наоборот, для измельчения золы F потребовался один час для достижения прочности 38,5 МПа.

Прочность смесей требуемого качества через 7 дней, состоящих из золы F_A, F_B и AD2 была ниже, чем прочность контрольной смеси C_A. Это также очевидно в связи со снижением отношения прочности через 7 и 28 дней с 80 % до 63-65 %.

У всех смесей стандартной консистенции было более высокое водопотребление по сравнению с контрольной смесью C_A. При исследовании смеси C_A водопотребление составило 28,0 в то время как водопотребление всех

ломераты в объеме, которые легко сломать руками. Это связано в том, что около 10 % материала содержит мелкодисперсные частицы. В летучей золе F с содержанием свободной извести 2,4 % были обнаружены существенно лучшие характеристики размола с высокими показателями удельной поверхности по Блейну и наименьшей крупностью - менее 2,0 %. Как видно при сравнении остатков на сите, представленных в табл. 4, в смеси AD3 R45 составил 16,2 %, а параметр по Блейну - 6300 через 40 минут измельчения. Смесь была настолько липкая, что было трудно очистить мельницу. Это было связано, во-первых, с тем, что зола изначально была очень тонкой - R45=30,4 % и, во-вторых, в смеси содержалось большое количество свободной извести - 6,1 %. Только зола AD2 из всех видов летучей золы AD, являясь наиболее мелкой изначально - R45=45,0 % и содержащая 6,5 % свободной извести, была управляема с точки зрения ее свойств. Результаты ее исследований на прочность и расширение находилась в пределах заданных границ.

смесей из летучей золы, кроме смеси AD3, колебалось от 29,5 до 32,0 %. В случае смеси с золой F_B водопотребление было более низким - 29,5 %. Этот показатель у смеси AD3, равный 37 %, был оправдан при удельной поверхности по Блейну, составляющему 6300.

Высокое содержание свободной извести в золе AD вызвало расширение, которое измерялось при испытании на равномерность изменения объема строительного раствора. В случае с золой AD1 при добавлении сырья, содержащего 13 % свободной извести, расширение за допустимыми пределами составило 10 мм. В случае с золой AD1_A результат испытания на расширение составил 15 мм, а в случае AD1_B - 24 мм, хотя кольца Ле Шателье не были погружены в кипящую воду, а размещались над водой. При испытании смеси AD2 и AD3 результаты на расширение были в пределах границ.

Стоит отметить, что высокое содержание свободной извести в летучей золе приводит к высоким показателям прочности через 28 дней. Через 28 дней смеси AD1 набирают высокую прочность - 48,5 и 40,7 МПа (табл.4). Прочность смеси AD3 через 28 дней равна 44,6 МПа из-за высокой удельной поверхности по Блейну, что обусловлено небольшой крупностью летучей золы. В смесях F и AD2 наблюдалась желаемая прочность.

В контрольной смеси содержалось 2,2 % сульфатов, а начальное время схватывания составило 190 мин. Содержание сульфатов в смесях F находилось на уровне 2,96-2,89, что ниже, чем в смесях AD2, где этот показатель составил 3,64, но выше, чем в контрольной смеси С_А. По-видимому, более низкое содержание сульфатов в смесях F сильнее замедляет схватывание раствора, чем в смесях AD2, поскольку начальное время схватывания в смесях F остается на том же уровне, что и в смесях AD2.

Смеси, содержащие 70 % летучей золы

В табл. 5 представлены смеси, обладающие наилучшими характеристиками. Во всех смесях, содержащих 70 % золы, не удалось достичь желаемой прочности на сжатие через 28 дней, равной 40 ± 2 МПа, хотя у смеси AD2_В показатель прочности был близким к заданному, и составил 37,5 МПа. С другой стороны, через 90 дней прочность смеси F_В составила 40 МПа, а прочность смеси AD2_В была еще выше и достигла величины 44,7 МПа.

При изготовлении смеси из золы F_А время измельчения составило 90 минут. Невозможно было достичь указанного заданного показателя по Блейну, и поэтому была изготовлена смесь с летучей золой F_В, удельная поверхность по Блейну которой была в два раза меньше. Несмотря на то, что показатель по Блейну был достаточно высоким, прочность через 28 дней составила 31,3 МПа.

При изготовлении смеси AD2_А цикл измельчения составил 30 минут и, хотя удельная поверхность по Блейну оказалась на 1000 пунктов ниже, была достигнута та же прочность, что и в предыдущем испытании через 28 дней. Для изготовления смеси AD2_В была использована новая партия материалов, имеющих более высокий показатель по Блейну, но производственный процесс был несколько иным. В смеси находилось небольшое количество мягких агломератов, затрудняющих оценку результатов испытаний строительных растворов. При исследовании прочности на сжатие, когда образцы изготавливают с постоянным отношением вода/сухая смесь, и они проходят обработку под водой, вполне можно предположить, что результаты испытаний на прочность, особенно, через 28 и 90 дней являются надежными. В результате прочность через 28 дней составила 37,5 МПа.

Водопотребление смеси с золой AD2_А было выше на 33,0 % по сравнению со смесями F, в которых этот показатель составил от 30 до 31,5 %.

Таблица 5: Физико-химические и механические свойства смеси, содержащей 70 % золы

	Летучая зола	F _А	F _В	AD2 _А	AD2 _В
	№ замеса				
	Кол-во, кг	10	5	5	7
	Время измельчения, мин	90	75	30	101
Физические свойства (EN 196-6)	Удельная поверхность по Блейну, см ² /г	4629	6038	5089	5794
	Остаток на сите R45мкм, %	3,3	2,0	4,8	6,9
	Потери при прокаливании, %	1,1	1,0	1,3	1,4
Химические свойства (EN196-2)	Нерастворимый остаток, %	22,0	21,04	23,85	19,47
	Содержание SO ₃ , %	3,24	3,11	4,03	3,66
	Содержание свободной извести, %	1,5	2,6	5,2	
Исследование строительных растворов (EN 196-3)	Водопотребление, %	31,5	30,0	33,0	(34,0)
	Начальное время схватывания, мин	320	200	185	(120)
	Расширение, мм	2,0	0,0	6,0	(7,0)
Прочность на сжатие (EN196-1), МПа	Через 1 день	3,3		4,2	14,5
	Через 2 дня	8,5	11,5	9,4	19,0
	Через 7 дней	15,1	20,1	20,4	26,0
	Через 28 дней	26,8	31,3	31,5	37,5
	Через 90 дней	37,3	40,0	37,4	44,7
Отношение прочности на сжатие через 7 дней и 28 дней, %		56,3	64,2	64,8	69,3

Можно отметить, что начальное время схватывания зольных смесей F - выше, чем смесей AD2_А, несмотря на то, что содержание сульфатов составляет на 1 % выше. По-видимому, так же как и в смесях, содержащих 60 % летучей золы, более низкое содержание сульфатов в смеси F по сравнению со смесью AD2 все больше тормозит схватывание раствора, поскольку при этом начальное время схватывания смеси F выше (320-200 мин), чем смеси AD (185 мин).

Результаты испытаний на прочность оказались в пределах требуемых, но немного превышали результаты ис-

следований смесей, содержащих 60 % золы, что и ожидалось вследствие более высокой концентрации свободной извести в смеси.

Смеси, содержащие 80 % летучей золы

Что касается смесей, состоящих из 80 % золы, то потенциальная прочность смесей AD2 через 28 дней была выше, чем прочность смесей F.

В связи со 150-минутным превышением времени измельчения смеси F_В образовались твердые агломераты, что очевидно объясняется показателем R45 равным 10,5 %. Несмотря на то, что прочность смеси увеличи-

лась с 17,8 до 23,6 МПа, невозможно было достичь величины 27,5 МПа в смеси AD2. Отношение прочности на сжатие через 7 и 28 дней практически осталось на том же уровне для всех смесей (61,8-62,3 %), но было несколько ниже, чем в смесях, состоящих из 70 % золы (64,2-69,3).

При сравнении прочности через 90 дней, очевидно, что в смеси FB величина прочности достигла 33,9 МПа, превышая прочность смеси AD2 через 90 дней.

Начальное время схватывания невозможно оценить из-за наличия агломерированного материала. Что касает-

ся остальных результатов, то так же, как и в предыдущем случае исследования смесей из летучей золы, более низкое содержание сульфатов (3,58 %) в смеси FA все больше тормозит схватывание раствора, чем в случае смеси AD2 (4,38 %), поскольку начальное время схватывания смеси AD2 ниже (235 мин), чем смеси FA (330 мин).

Согласно испытанию на расширение вспучивание смеси отсутствует.

Таблица 6: Физико-химические и механические свойства смеси, содержащей 80 % золы

	Летучая зола	№ замеса		
	Кол-во, кг	FA	FB	AD2
	Кол-во, кг	10	5	5
	Время измельчения, мин	60	150	40
Физические свойства (EN 196-6)	Удельная поверхность по Блейну, см ² /г	4700	5960	5643
	Остаток на сите R45мкм, %	2,7	10,5	3,2
	Потери при прокаливании, %	0,8	1,3	1,7
Химические свойства (EN196-2)	Нерастворимый остаток, %	23,56	24,51	26,45
	Содержание SO ₃ , %	3,58	3,32	4,38
	Содержание свободной извести, %	2,9	2,7	5,5
Исследование строительных растворов (EN 196-3)	Водопотребление, %	31,5	(32,0)	35,4
	Начальное время схватывания, мин	330	(155)	235
Прочность на сжатие (EN196-1), МПа	Расширение, мм	0,0	1,0	1,0
	Через 1 день		5,0	3,2
	Через 2 дня	4,1	7,8	5,6
	Через 7 дней	11,0	14,7	16,8
	Через 28 дней	17,8	23,6	27,5
	Через 90 дней	24,4	33,9	31,6
Отношение прочности на сжатие через 7 и 28 дней, %		61,8	62,3	61,6

На рис. 2 и 3 приведено сравнение двухкомпонентных смесей и контрольной смеси C_A. На рис. 2 представлены характеристики всех смесей с золой AD2, а на рис.3 – с золой F.

Очевидно, что замещение 80 % клинкера оказывает негативное влияние на набор прочности. Смесей, содержащих 70 % летучей золы AD2, имеет почти такие же характеристики, что и C_A, но меньшую величину проч-

ности на ранней стадии созревания растворов. При замещении 60 % клинкера наблюдаются прекрасные свойства на поздних стадиях созревания растворов, однако, на ранних стадиях имеется небольшое снижение прочности. В случае исследований летучей золы F (рис. 3) при замещении лишь 60 % клинкера нарастание прочности смеси было эквивалентно этому показателю для контрольной смеси на поздних сроках созревания раствора.

Наращение прочности смеси с большим содержанием летучей золы и клинкера в сравнении с нарастанием прочности контрольной смеси C_A

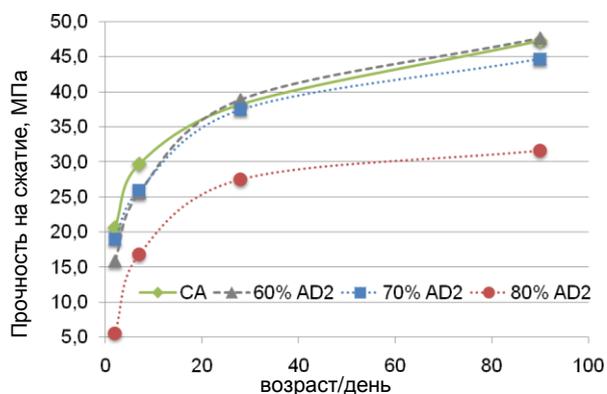


Рис. 2. Смесей с золой AD2

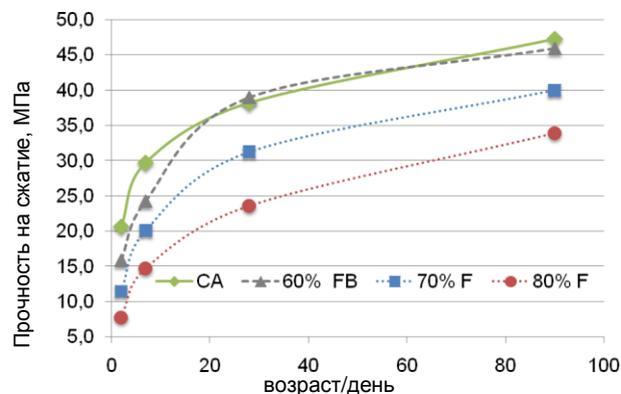


Рис. 3. Смесей с золой F

СМЕСИ, СОДЕРЖАЩИЕ 100% ЛЕТУЧЕЙ ЗОЛЫ

Для следующих смесей, содержащих кальциевую золу, согласно стандарту EN 197-1 п. 5.2.4.3 была реализована методика проведения испытаний, но без сохранения

показатели R45 в заданном диапазоне – от 10 до 30 %. Время измельчения было установлено на уровне 60 мин для всех видов золы с целью проверки потенциальной прочности смеси при том же времени измельчения.

Как представлено в табл. 7, прочность золы AD2 через 28 дней составила 19,3 МПа. Липкая зола AD3 была размолота с большим трудом. При этом, для очистки мельницы было затрачено в три раза больше времени,

чем это обычно необходимо. Остаток на сите R45 составил 23%, но через 28 дней была достигнута прочность на уровне 11,5 МПа > 10 МПа.

Таблица 7. Физико-химические и механические свойства смеси, содержащей 100 % золы

	Летучая зола	F	AD2	AD3
	Кол-во, кг	10	5	5
	Время измельчения, мин	60	60	60
Физические свойства (EN 196-6)	Удельная поверхность по Блейну, см ² /г	4987	6356	
	Остаток на сите R45мкм, %	2,5	4,7	23,5
	Потери при прокаливании, %	1,1	1,7	5,3
	Нерастворимый остаток, %	28,16	31,46	20,89
Химические свойства (EN196-2)	Содержание SO ₃ , %	3,97	4,91	6,49
	Содержание свободной извести, %	2,4	6,5	10,0
	Водопотребление, %	29,5	28,5	29,0
Исследование строительных растворов (EN 196-3)	Расширение, мм	2,0	1,0	2,0
	Через 7 дней	6,4	11,2	8,1
Прочность на сжатие (EN196-1), МПа	Через 28 дней	11,2	19,3	11,5

СМЕСИ ИЗ ЗОЛЫ И КЛИНКЕРА С ДОБАВКОЙ ИЗВЕСТНЯКА

Летучая зола F и AD2 была использована для производства трехкомпонентных смесей. Из предыдущих двухкомпонентных смесей была отобрана смесь с содержанием 60 % золы, как имеющая наилучшие характеристики. Представленные смеси содержали 60 % золы, 10-20 % известняка и 20-30 % клинкера.

Введение в смесь легко измельчаемого известняка вызвало образование очень твердых агломератов в случае исследования смеси с золой F10 (60 % золы F, 30 % клинкера и 10 % известняка), а также смеси с золой AD2₂₀ (60 % золы AD2, 20 % клинкера и 20 % известняка). Считается, что результаты испытаний на прочность на поздних стадиях созревания растворов являются надежными.

Для получения смеси F20 была использована немного другая процедура измельчения, и через 102 мин измельчения агломераты не появились. При размоле смеси AD2₁₀ в течение 40 мин обычным способом появление агломератов не наблюдалось.

Из всех смесей только смесь F10 соответствовала желаемой цели. При испытании смеси AD210 прочность через 28 дней составила 35,2 МПа и достигла 44 МПа через 90 дней. В смесях с содержанием 20% известняка прочность была гораздо меньше, чем прочность контрольной смеси C_A.

Отношение прочности через 7 дней к прочности через 28 дней снизилось с 63 % (смесь, содержащая 60 % золы F) до 60,7 % (смесь, содержащая 60 % золы F и 10 % известняка) и до 54,8% (смесь, содержащая 60% золы F и 20 % известняка). В случае исследования смеси с золой AD2, отношение прочности через 7 и 28 дней быстро уменьшилось - от 65,8 % (двухкомпонентная смесь, содержащая 60 % золы AD2) до 50,9 % (смесь, содержащая 60 % золы AD2 и 10 % известняка) и до 45,5 % (смесь, содержащая 60 % золы AD2 и 20 % известняка). Это снижение обусловлено уменьшением содержания клинкера с 40 % до 20 % в итоге, а клинкер является материалом, который придает раннюю прочность смеси.

Водопотребление было немного ниже, чем в случае двухкомпонентной смеси, содержащей 60% золы, а начальное время схватывания раствора осталось на том же уровне.

Таблица 8. Физико-химические и механические свойства смеси, содержащей 60 % золы, 10-20 % известняка и 20-30 % клинкера

Летучая зола % известняка		F ₁₀	F ₂₀	AD ₂₁₀	AD ₂₂₀
Кол-во, кг		5	7	5	5
Время измельчения, мин		120	102	40	60
Физические свойства (EN 196-6)	Удельная поверхность по Блейну, см ² /г	5276	5314	5796	6196
	Остаток на сите R45мкм, %	13,3	10,6	6,2	16,1
	Потери при прокаливании, %	5,2	9,5	5,5	9,7
Химические свойства (EN196-2)	Нерастворимый остаток, %	18,15	13,78	19,45	19,66
	Содержание SO ₃ , %	2,72	2,87	3,41	3,35
	Содержание свободной извести, %	2,2	2,2	3,4	4,1
Исследование строительных растворов (EN 196-3)	Водопотребление, %	(31,5)	29,0	30,5	(32,0)
	Начальное время схватывания, мин	(120)	235	250	(240)
	Расширение, мм	(1,0)	0,0	2,0	(6,0)
Прочность на сжатие (EN196-1), МПа	Через 1 день	7,1	3,4		1,8
	Через 2 дня	11,9	6,8	11,5	4,3
	Через 7 дней	23,9	14,9	17,9	12,2
	Через 28 дней	39,4	27,2	35,2	26,8
	Через 90 дней	47,0	36,1	44,4	32,9
Отношение прочности на сжатие через 7 дней и 28 дней, %		60,7	54,8	50,9	45,5

На рис.4 и 5 представлено сравнение характеристик всех двух- и трехкомпонентных смесей, состоящих из 60 % золы, с характеристиками контрольной смеси С_А. На рис.4 приведены характеристики всех смесей с золой AD2, а на рис.5 – с золой F.

Очевидно, что введение 20 % известняка привело к снижению прочности на ранних стадиях, а следовательно, и на поздних стадиях твердения раствора. В смеси,

содержащей 60 % золы F и 10 % известняка, наблюдалась высокая прочность на поздних стадиях твердения, чего не наблюдалось в смеси с золой AD2. Это может быть свидетельством лучшего взаимодействия летучей золы F с известняком.

Набор прочности смеси с высоким содержанием золы и клинкера с добавкой известняка или без неё в сравнении с набором прочности контрольной смеси С_А

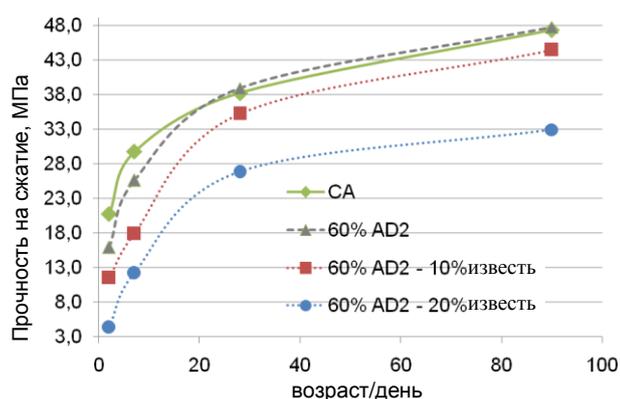


Рис. 4. Смесей с золой AD2

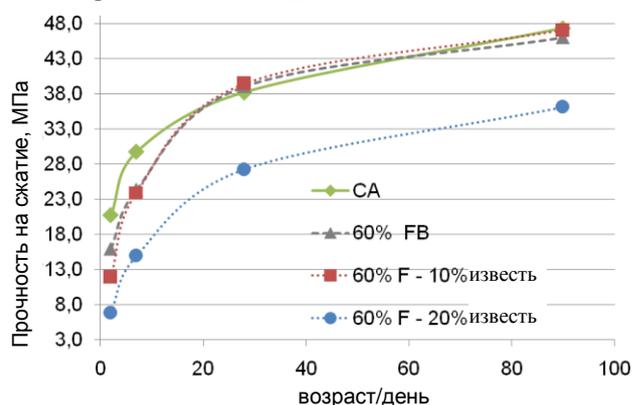


Рис. 5. Смесей с золой F

СМЕСИ, СОДЕРЖАЩИЕ ЗОЛУ И 20% ИЗВЕСТНЯКА ИЛИ ПУЦЦОЛАНА

В четырехкомпонентных смесях, представленных в табл. 9, содержание золы составило 50 %, известняка – 20 %; пуццолана - 5-10 %, клинкера – от 20 до 25 %. В случае исследования смеси AD₂₁₀ наблюдался процесс агломерации (смесь содержала 50% золы AD2, 20% известняка, 10% пуццолана, 20% клинкера), вследствие чего было невозможно изготовить строительный раствор надлежащего качества, определить стандартное водопо-

требление, и, следовательно, определить начальное время схватывания и прочность.

Таблица 9. Физико-химические и механические свойства смеси, содержащей 50 % золы, 20% известняка, 5-10% пуццолана и 20-25 % клинкера

Летучая зола %пуццолана		AD2 ₅	AD2 ₁₀	F ₁₀
Кол-во, кг		5	7	7
Время измельчения, мин		60	117	115
Физические свойства (EN 196-6)	Удельная поверхность по Блейну, см ² /г	6312	7026	6685
	Остаток на сите R45мкм, %	8,9	10,4	7,0
	Потери при прокаливании, %	9,7	10,0	10,2
Химические свойства (EN196-2)	Нерастворимый остаток, %	19,31	24,40	22,19
	Содержание SO ₃ , %	2,87	2,64	2,24
	Содержание свободной извести, %	3,6	3,6	
Исследование строительных растворов (EN 196-3)	Водопотребление, %	31,0	(33,5)	30,0
	Начальное время схватывания, мин	215	(120)	195
	Расширение, мм	1,0	(2,0)	0,0
Прочность на сжатие (EN196-1), МПа	Через 1 день	5,9	6,7	5,5
	Через 2 дня	9,5	9,6	8,3
	Через 7 дней	17,7	17,1	15,3
	Через 28 дней	29,4	28,9	26,2
	Через 90 дней	39,2	34,0	35,9
Отношение прочности на сжатие через 7 дней и 28 дней, %		60,2	59,2	58,4

В смеси AD2 с добавкой 5 % пуццолана (AD2₅) прочность составила 29,4 МПа. Тот же показатель был достигнут в смеси AD2 с добавкой 10 % пуццолана (AD2₁₀) с более высокой величиной удельной поверхности по Блейну (700 см²/г). Прочность смеси с золой F с добавкой 10 % пуццолана (F₁₀) составила 26,2 МПа, ниже, чем прочность смесей AD2.

Прочность смеси AD2₁₀ через 90 дней была на уровне 34,0 МПа при высоком водопотреблении (33,5 %). В

смесях с золой F (F₁₀) водопотребление был низким – на уровне 30 %.

Начальное время схватывания смеси F₁₀ составило 195 мин при содержании сульфатов - 2,24 %, что было точно таким же и для контрольной смеси C_A. Начальное время схватывания смеси AD2₅ составило 215 мин - немного выше, чем прежде, но при более высоком содержании сульфатов - 2,87 %. Здесь также очевидно, что в золе F содержатся «активные» сульфаты.

Набор прочности смеси с высоким содержанием золы и клинкера с добавками известняка и пуццолана или без них в сравнении с набором прочности контрольной смеси C_A

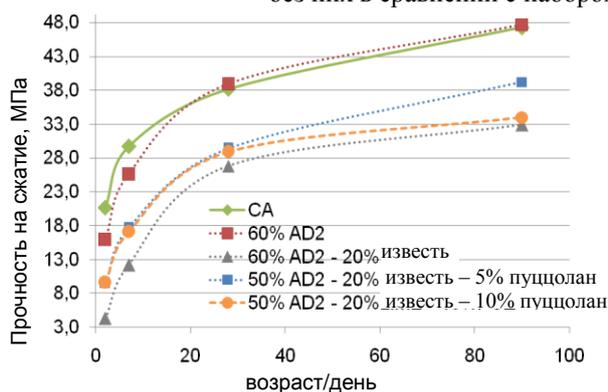


Рис. 6. Смесей с золой AD2

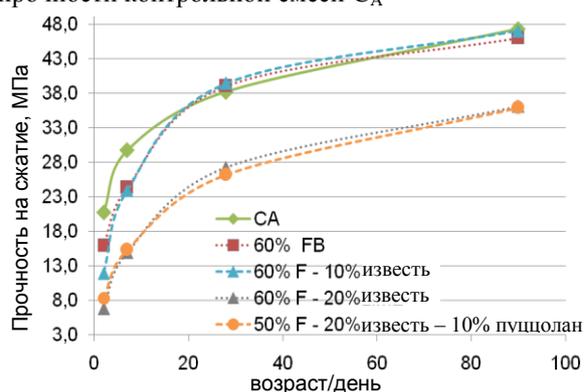


Рис. 7. Смесей с золой F

На рис.6 и 7 представлено сравнение характеристик, содержащих 50 % и 60 % золы, с характеристиками контрольной смеси C_A. На рис.6 приведены характеристики всех смесей с золой AD2, а на рис.7 - с золой F.

Очевидно, что в четырехкомпонентных смесях, содержащих золу AD2 (рис.6), введение 5 и 10 % пуццолана приводит к увеличению прочности через 28 и 90 дней по сравнению со смесью AD2, содержащую 20 % известняка.

Это улучшение не касается золы F, характеристика которой представлена на рис.7.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Цель этого первого исследования заключалась в использовании различных по составу видов летучей золы ТЭС Греции и совместного измельчения каждого вида золы с другими компонентами для масштабного производства зольных вяжущих, а также в оценке их прочно-

стных свойств и способности к расширению. Было исследовано четыре различных вида золы, произведенных на двух разных электростанциях.

Летучая зола AD1 содержала самое высокое количество свободной извести (13 %) и сульфатов (6,81 %), что не соответствовало требованиям технической спецификации на летучую золу электростанций Греции [6] или требованиям стандарта EN 13282 для гидравлических вяжущих для дорожных работ [7]. Несмотря на то, что вспучивание, измеренное как расширение, не соответствовало допустимым пределам, смесь с содержанием 60% золы обладала высокой прочностью. В связи с проблемой вспучивания эта летучая зола была исключена из дальнейшего исследования.

В золе AD3 содержание свободной извести было около 10 %, а потери при прокаливании составили чуть выше 5 % (предельная величина согласно техническим нормативам по золе греческих ТЭС). Из-за этих свойств и небольшой крупности частиц зола была очень липкой, и ее невозможно было размолоть. Кроме проблем с измельчением золы, на поздних стадиях схватывания раствора наблюдалась высокая прочность смеси, содержащей 60 % золы, расширение смеси было в заданных пределах, а водопотребление составило 37 % из-за высокого параметра по Блейну. В связи с проблемами при измельчении эта зола больше не исследовалась.

Летучая зола AD2, содержащая 6 % свободной извести, немного прилипла в мельнице. В результате исследования смеси, состоящей из 60 % золы и клинкера, была получена заданная прочность через 28 дней при достаточном снижении прочности на ранних стадиях схватывания смеси и увеличении водопотребления.

Летучая зола F с другой ТЭС - Аминтайо Флорина, содержала небольшое количество свободной извести и сульфатов. При исследовании смеси, состоящей из 60 % золы и клинкера, были получены отличные результаты; водопотребление смеси было ниже, чем в случае золы AD2. Кроме того, при введении в смесь 10 % известняка была достигнута заданная прочность через 28 дней.

Что касается смесей, содержащих 70 % золы, то при внесении золы AD2 характеристики смеси были лучше, чем при внесении золы F, но при этом водопотребление было выше. При замещении 80% клинкера летучей золой прочность через 28 дней была ниже 30 МПа. При внесении золы AD2 прочность составила 27,5 МПа (водопотребление - 35,4%), при внесении золы F - 23,6 МПа (водопотребление - 32,0%).

Заданная прочность - 40 ± 2 МПа через 28 дней для всех остальных смесей, содержащих 20% известняка с пуццоланом или без него, не была достигнута. Лишь прочность смесей, состоящих из 50% золы AD2, 20% известняка и 5% пуццолана, составила 29,4 МПа через 28 дней и 39,2 МПа через 90 дней.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При использовании летучей золы ТЭС Агиос Димитриос с содержанием свободной извести более 10% наблюдаются проблемы со вспучиванием и измельчением. При исследовании летучей золы ТЭС Аминтайо Флорина обнаружен большой потенциал из-за низкого содержания свободной извести и сульфатов, что, очевидно,

действует как замедлитель схватывания и приводит к снижению водопотребления.

В целом, оказалось, что при достижении величины остатка на сите R45, равного 2-10 %, прочность 40 ± 2 МПа через 28 дней наблюдалась в смеси, в которой 60 % клинкера было замещено кальциевой летучей золой. Эти величины прочности были получены, несмотря на то, что водопотребление в них было выше, чем в контрольной смеси. Для смесей, в которых было замещено 70 % клинкера, уровень прочности был достигнут через 90 дней. В смесях, в которых замещение клинкера кальциевой золой составило 80 %, уровень прочности 30 ± 2 МПа был достигнут через 90 дней. Прочность смесей со 100 %-ным содержанием золы при R45=2-5% через 28 дней составила 10-20 МПа. На основании этого исследования представляется возможным масштабное производство гидравлических вяжущих из золы, и, тем самым, открываются новые области использования кальциевой летучей золы.

Очевидно, что нарастание прочности снижается для смесей с содержанием клинкера ниже 30 %. Хотя основной областью данного исследования являлось производство экономически эффективных вяжущих, при котором используется, по меньшей мере, 20 % известняка, однако, для дальнейших исследований важно проверить возможность полного или частичного замещения известняка пуццоланом в трех- и четырехкомпонентных смесях, что, как ожидается, позволит улучшить характеристики смеси [8].

Кроме того, запланировано исследование кинетики гидратации и долговечности наиболее эффективных смесей, исследованных ранее.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ ИНФОРМАЦИИ

1. **Tsimas, S., Moutsatsou-Tsima, A.**, "Management of Hellenic fly ashes", 1st National Congress EVIPAR, Thessaloniki, 2005, pp. 432-438
2. **Malhotra, V. M.**, "High Performance High-Volume Fly Ash Concrete", Concrete International, July 2002, pp 30-34
3. **Papayianni I.**, "Use of High Calcium Fly Ash in Blended type Cement Production", Cement and Composites, Elsevier Science Limited 15, 1993, pp. 231-235
4. **Tishmack, J.K., Olek, J., and Diamond, S.**, "Characterization of High-Calcium Fly Ashes and their Potential Influence on Ettringite Formation in Cementitious Systems", Cement, Concrete, and Aggregates, CCAGDP, Vol.21, No1, June 1999, pp. 82-92
5. **Pipilikaki, P., Chaniotakis, M., Katsioti, M.**, "Influence of fly ash in durability of concrete made from quaternary blended cements", EVIPAR, 2009, Aiani Kozani, pp. 294-300
6. **Hellenic Technical Specification.** "Greek Fly Ashes", Journal of the Government of Hellenic Democracy, Bulletin 2, No 551, 2007.
7. **European Committee for Standardization, ENV 13282** Hydraulic road binders – Composition, specification and conformity criteria, June 2000, pp. 1-14
8. **ACI Committee 232**, "Use of Raw or Processed Natural Pozzolans in Concrete", ACI COMMITTEE REPORT, ACI 232-1R-00, pp. 1-24.

C. Charalampidou, M. Chaniotakis, I. Papayianni, S. Tsimas. High volume of calcareous fly ash for the production of a hydraulic binder for road pavements // Proceedings of the International Conference "Eurocoalash 2012", Thessaloniki, Greece, September, 25-27, 2012.