

## ОБРАЩЕНИЕ С ЗОЛОШЛАКАМИ

## 3.5. Направления применения золошлаков энергетических углей

## 3.5.1. Производство строительных материалов

## 3.5.1.4. Применение золы-уноса в составе цемента и бетона

*3. Гергичны, Силезский технологический университет, Гливице, Польша*

## АННОТАЦИЯ

Зола-уноса, как побочный продукт сжигания каменноугольной или бурогоугольной пыли, благодаря малому размеру частиц, химическому и фазовому составу, а также активности, широко используется при производстве цемента и бетона.

При грамотном использовании золы-уноса улучшаются свойства, как бетонной смеси, так и самого бетона. При этом производится высококачественный бетон экономически эффективным и экологически приемлемым методом. Добавление золы-уноса в состав цемента (или бетона) приводит к уменьшению содержания цементного клинкера и, тем самым, к снижению выбросов  $\text{CO}_2$ , а также экономии природных невозобновляемых сырьевых ресурсов.

## ВВЕДЕНИЕ

На протяжении нескольких десятилетий зола-уноса повсеместно используется в качестве основного компонента при производстве цемента и добавки в бетон. Широкое применение золы-уноса в строительной промышленности обусловлено ее фракционным составом (аналогичным крупности цемента), химическим и фазовым составами, близкими к глинистым минералам, и гидравлической и/или пуццоланической активностью [1-4].

В настоящей статье сделана попытка совместить сведения, содержащиеся в специальной отечественной и зарубежной литературе, с практическим опытом применения золы-уноса в составе цемента и бетона. Предметом рассмотрения являются как кремневая, так и кальциевая зола-унос, полученная в традиционных топках котлов и удовлетворяющая требованиям стандартов по цементу [5] и золе-уноса [6].

## 1. КЛАССИФИКАЦИЯ ЗОЛЫ-УНОСА

В стандарте по цементу PN-EN 197-1 [5] зола-унос подразделяется на две группы:

- кремневая зола-уноса, обозначаемая буквой V,
- кальциевая зола-уноса, обозначаемая буквой W.

Первая (кремневая) зола-уноса обладает пуццолановыми свойствами, вторая (кальциевая) вдобавок может иметь гидравлические свойства.

По потерям при прокаливании золы-уноса подразделяются на следующие категории:

- до  $\leq 5,0$  % по массе,
- до  $\leq 7,0$  % по массе,
- до  $\leq 9,0$  % по массе.

## 1.1. Кремневая зола-уноса (V)

Кремневая зола-уноса, в основном, состоит из химически активной двуокиси кремния ( $\text{SiO}_2$ ) и оксида алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Остаток составляют оксид железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) и прочие соединения. Количество химически активной двуокиси кремния должно составлять не менее 25,0 % по массе [5, 6]. В табл. 1 приведен химический состав золы-уноса, полученный экспериментальным путем при сжигании каменного угля [7].

Кремневая зола-уноса представляет собой тонкодисперсную пыль с частицами, как правило, сферической формы, и обладающую пуццолановыми свойствами. В присутствии воды кремневая зола-уноса химически реагирует с гидроксидом кальция, образуя соединения гидросиликатов и алюминатов кальция. Состав жидкой фазы массы, полученной путем гидролиза неглинкерных минералов представляет собой высоконасыщенный раствор того же гидроксида кальция, вступающего в реакцию с золевой пылью (золой-уносом) [2, 3, 8].

Легкоразлагающееся кремнево-алюминиево-кальциевое стекло является главным веществом, определяющим пуццолановые свойства золы-уноса. Оно образуется в результате отделения неорганических веществ в процессе сжигания угля, далее плавится и застывает в форме очень мелких сферических частиц, обнаруживаемых в уходящих газах.

Высокое содержание  $\text{SiO}_2$  в кремневой золе-уносе и большая доля стекла в ее составе является причиной возникновения химически активной  $\text{SiO}_2$ , так что содержание кремнезема, вступающего при нормальных условиях в реакцию с  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , относительно высоко и может превышать 25 % (табл. 1). Это приводит к относительно высокой пуццолановой активности кремневой золы-уноса [3, 8].

Основные кристаллические фазы, встречающиеся в угольной золе, - это кварц, муллит, гематит и магнетит.

Разброс размера частиц золы-уноса обычно большой, площадь их поверхности колеблется от 2500 до 4200  $\text{cm}^2/\text{г}$  по Блейну [8, 9].

## 1.2. Кальциевая зола-унос (W)

Кальциевая зола-унос представляет собой мелкозернистый порошок, обладающий гидравлическими и/или пуццолановыми свойствами. Он состоит, в основном, из химически активного оксида

кальция (CaO), химически активной двуокиси кремния (SiO<sub>2</sub>) и оксида алюминия (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Остальную часть составляют оксид железа (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и прочие соединения. Доля химически активного оксида кальция не должна быть менее 10,0 % по массе.

Кальциевая зола-уноса с долей химически активного оксида кальция в пределах от 10,0 % до 15,0 % по массе должна содержать не менее 25,0 % по массе химически активной двуокиси кремния [5].

Таблица 1. Химический состав кремнеземной золы-уноса

Содержание, % по массе												
LOI	SO <sub>3</sub>	Cl	CaO	SiO <sub>2</sub> react.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O eq.
1,79	0,70	0,02	3,56	44,20	49,86	28,58	6,66	85,10	2,77	1,27	3,48	3,56
7,80	0,35	0,02	4,66	37,47	47,85	24,52	6,30	78,67	2,16	1,14	3,01	3,12
8,48	0,26	0,02	4,35	35,34	47,73	24,93	5,78	78,44	2,53	1,10	2,81	2,95
6,20	0,69	0,05	6,22	30,34	49,80	20,86	8,84	79,50	4,79	1,33	2,16	2,75
8,22	0,47	0,01	5,04	35,49	48,27	20,02	6,64	74,93	1,76	0,99	2,35	2,54
6,25	0,34	0,01	3,53	36,44	49,77	21,95	5,83	77,55	1,49	0,93	2,49	2,57
4,06	0,70	0,02	4,14	34,75	50,46	21,10	6,97	78,53	2,80	1,28	3,07	3,30
7,66	0,39	0,01	4,47	34,95	47,71	24,02	6,55	78,28	2,92	0,96	2,71	2,74
5,17	0,74	0,01	4,33	31,96	49,16	26,28	6,49	81,93	3,01	1,02	2,76	2,84
4,66	0,70	0,01	3,88	33,75	49,65	25,52	6,14	81,31	3,02	1,01	2,76	2,83
3,55	0,38	0,01	3,60	42,41	50,98	25,78	6,02	82,78	2,62	1,17	3,12	3,22

Таблица 2. Фазовый состав кальциевой и кремнеземной золы-уноса [10]

Кальциевая зола-унос		Кремниевая зола-унос
Белхатув	Патнов	
Кристаллические минералы, представленные в порядке убывания содержания		
Кварц Геленит Ангидрид Гематит Анортит Ларнит Ye'elinite C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S̄ C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> C <sub>3</sub> A Свободная известь Муллит	Кварц Ангидрид Гематит Свободная известь Ларнит Периклаз Геленит Ye'elinite C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S̄ C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> C <sub>3</sub> A Анортит	Муллит Кварц Гематит Магнетит
Аморфная фаза		
Глинозем-кремний-кальциевое стекло	Глинозем-кремний-кальциевое стекло	Глинозем-кремниевое стекло

## 2. ЗОЛА-УНОСА КАК ОСНОВНОЙ КОМПОНЕНТ ЦЕМЕНТА

Общепринятое в настоящее время использование минеральных добавок в производстве цемента имеет два фундаментальных аспекта: технологический и экологический. Непосредственным эффектом использования минеральных добавок является, с одной стороны, возможность применения вторичного сырья сталелитейной и энергетической промышленности (снижение выбросов CO<sub>2</sub>) и, с другой стороны, поставка для строительных работ цемента с наиболее желательными свойствами.

Кремниевая V и кальциевая W золы-уноса, удовлетворяющие требованиям стандарта PN-EN 197-1:2012 [5], могут применяться в составе цемента общего назначения:

- Портландцемент с золой-уноса СЕМ II/A,B,V, СЕМ II/A,B,W
- Комбинация портландцемента СЕМ II/A,B,M с другими добавками: известняком LL (СЕМ II/A,B,M(V,LL), СЕМ II/A, B-M(W,LL)); гранулирован-

ным доменным шлаком СЕМ II/A,B-M(V,S), СЕМ II/A,B-M(W-S) с остатками. Также возможна комбинация трех добавок с портландцементным клинкером при условии, что минимальное содержание добавок составляет 6 %.

- Пуццолановый цемент СЕМ IV/A,B.  
Кроме того, кремнеземная зола-унос V входит в состав:
- Композитного цемента СЕМ V/A,B.

Цемент с добавкой кремниевой V и кальциевой W золы-уноса обладает лучшими характеристиками по сравнению с портландцементом СЕМ I: большее время схватывания, лучшие технологические свойства раствора на протяжении времени, низкая теплота гидратации, повышенная плотность бетона, высокая коррозионная стойкость, высокая долговременная прочность и, кроме того, высокая прочность после тепловой обработки при низком давлении.

В табл. 3 представлены основные свойства имеющегося в продаже цемента с добавками кремниевой золы-уноса V по сравнению с портландце-

ментом СЕМ I 42,5R.

В Европе ежегодно производится более 70,0 млн т кальциевой золы-уноса (ЕСОВА 2009). Этот тип золы-уноса успешно применяется в Боснии и Герцеговине. Некоторые отдельные параметры цемента, производимого в этой стране, приведены в табл. 4

[11,12].

Композитный портландцемент СЕМ II/B-M (V-W) 32,5 R, производимый в Польше и содержащий кальциевую W и кремниевую V золу-уноса, обладает свойствами, представленными в табл. 5.

Таблица 3. Параметры цемента с добавлением кремнеземной золы-уноса V.

Тип цемента	Потребность в воде [%]	Время схватывания [мин]		Прочность на сжатие [МПа]	
		начало	окончание	через 2 дня	через 28 дней
СЕМ I 42,5R	27,0	185	230	29,3	55,2
СЕМ II/B-M (V-LL) 32,5R	26,6	230	290	15,8	43,3
СЕМ II/B-V 32,5R	29,8	170	230	16,6	42,7
СЕМ II/B-V 32,5R	33,2	205	270	20,5	45,3
СЕМ II/A-V 42,5R	28,4	225	310	26,3	55,1
СЕМ V/A (S-V) 32,5R-LH	29,4	195	255	13,9	43,0
СЕМ V/A (S-V) 32,5R	33,0	235	325	16,8	52,9

Таблица 4. Основные свойства цемента с кальциевой золой-уносом W

Параметр	Тип цемента	
	СЕМ II/B-W 42,5N	СЕМ IV/B (W) 32,5N
Начало времени схватывания, мин	210	120
Прочность на сжатие, МПа:		
через 2 дня	20,0	
через 7 дней		25
через 28 дней	49,0	38

Таблица 5. Прочность на сжатие цемента СЕМ II/B-M (V-W) 32,5R по сравнению с другими цементами промышленного производства

Тип цемента	Прочность на сжатие [МПа] через:				
	2 дня	7 дней	28 дней	90 дней	180 дней
СЕМ II/B-M(V,W)	19,0	33,6	49,3	62,7	69,1

### 3. ЗОЛА-УНОСА В СОСТАВЕ БЕТОНА

Кремниевая зола-уноса, соответствующая требованиям, указанным в табл. 6 и 7 [6], широко применяется во всей Европе и является важным компонентом современного бетона.

При грамотном использовании золы-уноса улучшаются свойства бетонного раствора (консистенция, технологические свойства, плотность), а также затвердевшего бетона (меньшая температура

застывания, более высокая долговременная прочность, повышенная стойкость к химической коррозии).

Кремниевая зола-уноса также является полезным компонентом специальных типов бетона (бетон для массивных сооружений, гидротехнический бетон и подводный бетон) и бетона нового поколения (высококачественный и ультра высококачественный бетон, самоуплотняющийся бетон).

Таблица 6. Требования к золе-уносу – химический состав [6]

Компонент	Допустимое содержание	
	Зола-унос, полученная только при сжигании угля	Зола-унос, полученная только при совместном сжигании
Потери при прокаливании		
категория А		≤ 5,0 %
категория В		≤ 7,0 %
категория С		≤ 9,0 %
Хлориды		≤ 0,10 %
SO <sub>3</sub>		≤ 3,0 %
Свободный CaO		≤ 1,5 % <sup>1)</sup>
Химически активный CaO		≤ 10,0 %
Химически активная SiO <sub>2</sub>	Определение содержания не обязательно	≥ 25,0 %
Общее содержание оксидов: SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		≥ 70,0 %
Содержание MgO		≤ 4,0 %
Общее содержание щелочных материалов, выраженное в Na <sub>2</sub> Oэкв		≤ 5,0 %
Содержание растворимых фосфатов, выраженное в P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Считается, что требования соблюдено	≤ 100 мг/кг

1) Зола-унос с содержанием свободного CaO более 1,5% по массе может быть приемлемой при условии, что измерения прибором Ле-Шателье показали результат ≤ 10 мм

Разделение золы-уноса и получение категории S (крупность менее 12 % и пониженная водопотребность) также предоставляет широкие возможности. Этот тип золы-уноса (категория S) не только является химически высокоактивной добавкой в бетон, но и позволяет снизить водопотребность (отношение объема воды к объему бетона) для получения общей консистенции бетонного раствора, обеспечивающей высокую прочность затвердевшего бетона.

Сочетание применения золы-уноса с новейшими химическими примесями (суперпластификаторами, воздухововлекающими добавками) приводит к получению бетона с высоким содержанием золы-

уноса, обладающего достаточной прочностью и долговечностью (морозостойкостью). В этом отношении открывается широкий фронт дальнейших исследований, направленных в основном на повышение долговечности бетона.

Кальциевая зола-уноса пока не стандартизована в Европе в отличие от США и Канады. Требования к этому типу золы-уноса содержатся в стандарте США ASTM C618 -12 [13] и стандарте Канады CAN/CSA-A23.5-98 [14]. В табл. 8 приведены основные требования этих стандартов к кальциевой золе-уноса.

Таблица 7. Требования к золе-уноса – физические свойства [6]

Параметр		Требования
Крупность, остаток на сите с ячейкой 0,045 мм согласно PN-EN 451-2		
категория N		≤ 40 %
категория S		≤ 12 %
Показатель пуццолановой активности:	через 28 дн.	≥ 75 %
	через 90 дн.	≥ 85 %
Равномерность изменения объема (исследование необходимо, если содержание CaO <sub>своб</sub> выше 1,5%)		макс. 10 мм
Плотность		Максимальное отклонение от заявленного изготовителем ± 200 кг/м <sup>3</sup>
Начальное время схватывания раствора, содержащего 25 % золы-уноса и 75% портландцемента СЕМ I		Не более 120 минут по сравнению с временем схватывания используемого портландцемента СЕМ I
Водопотребность (не определяется для золы-уноса категории S)		≤ 95%, чем показатель водопотребности для портландцемента СЕМ I, используемого в испытаниях

Таблица 8. Требования к золе-уноса по стандартам ASTM [13] и CAN-CSA [14]

Параметр	ASTM C618		CAN/CSA –A23.5-98		
	Класс F	Класс C	Класс F	Класс CI	Класс CH
Общее содержание CaO	≤ 10%	≥ 10%	≤ 8%	8 – 20%	≥ 20%
Максимальные потери при прокаливании, %	6*		12	6	
Максимальная крупность (остаток на сите 45 мкм), %	34				
Максимальная водопотребность, %	105%		-----		
Максимальное содержание SO <sub>3</sub> , %	5				
Общее содержание оксидов (SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	> 70%	> 50%	-	-	-
Показатель активности через 7 и 28 дней	75%**		68%**		
Прочность после автоклава, %	0,8				

\* - допускается до 12% при условии проверки годности

\*\* - не подлежит сравнению из-за различного состава растворов

Крупность и плотность золы-уноса может отличаться не более чем на 5% от заявленного значения

Американский опыт показывает, что кальциевая зола-уноса более активна в начальной стадии твердения (до 28 дней) по сравнению с кремниевой золой-уносом (класс F). Это может быть результатом гидравлической активности золы-уноса, действие которой становится заметным раньше, чем действие пуццолановой активности кремниевой золы-уноса. Повышенная активность кальциевой золы-уноса, особенно с большим содержанием кальция, чем в кремниевой золе-уносе, позволяет использовать ее в большем количестве при производстве бетона [1,2]. Внесение кальциевой золы-уноса для снижения температурных параметров при затвердевании бетона не столь эффективно, как использование кремневой золы-уноса. Дальнейшее снижение температурных параметров бетона с добавлением кальцие-

вой золы-уноса наблюдается при ее максимальном содержании в бетонной смеси (50 – 60 % от массы цемента). Кальциевая зола-уноса, особенно в больших количествах, повышает плотность бетона (снижает проникающую способность хлорид-ионов) и устраняет или снижает негативное воздействие, связанное со щелочной реакцией. Кроме того, необходимо учитывать повышение содержания SO<sub>3</sub> в составе цемента и соотносить его с содержанием сульфатов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Зола-уноса, как побочный продукт сжигания угля, представляет собой интересную минеральную добавку, подходящую для широкого применения в промышленной практике, а именно, в производстве

цемента и бетона. Применение золы-уноса в производстве цемента связано с непрерывным контролем качества вносимой золы-уноса. Широко практикуемый в цементной промышленности процесс совместного измельчения золы-уноса с цементным клинкером и схватывающим агентом ведет к активации компонентов и повышению их активности. В результате получается цемент с большей прочностью на сжатие в течение стандартного времени. Совместное измельчение способствует созданию условий для хорошего смешивания (однородности смеси) золы-уноса с цементом.

Зола-унос, как кремнеземная, так и кальциевая, является признанным и ценным компонентом бетона при условии ее хорошего качества и применения в соответствии с современным опытом и действующими указаниями, содержащимися в нормативных документах (стандартах, руководствах, инструкциях).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Thomas M.**: Optimizing the Use of Fly Ash in Concrete. Portland Cement Association, 2007.
  2. Use of fly ash in concrete, ACI Reported by ACI Committee 232, ACI 232.2R-03,
  3. **Dietmar Lutze, Wolfgang vom Berg**: Popiół lotny w betonie. Polska Unia UPS, Warszawa, 2010.
  4. **Emineral**. Fly ash in production of high performance concrete in Denmark. Report, 2009.
  5. **PN-EN 197-1:2012** „Cement. Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku”.
  6. **PN-EN 450-1:2012** „Popiół lotny do betonu - Część 1. Definicje, specyfikacje i kryteria zgodności”
  7. **Zapotoczna-Sytek G., Łaskawiec K., Gębarowski P., Małolepszy J., Szymczak J.** Popioły lotne nowej generacji do produkcji autoklawizowanego betonu komórkowego. Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych Warszawa, 2012.
  8. **Giergiczny Z.**: Rola popiołów lotnych wapniowych i krzemionkowych w kształtowaniu właściwości współczesnych spoiw budowlanych i tworzyw cementowych, Wydawnictwo. Politechniki Krakowskiej, Kraków 2006.
  9. **Kurdowski W.**: Chemia cement i betonu. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2010
  10. **Giergiczny Z., Garbaciak A., Ostrowski M.**: Pozzolanic and hydraulic activity of calcareous fly ash. Roads and Bridges, 12, (2013), s. 5÷15.
  11. **Tehnicko** upotstvo za cement CEM IV/B (W) 32,5N, Kakanj Cement, 2013
  12. **Tehnicko** upotstvo za cement CEM II/B -W 42,5N, Kakanj Cement, 2011
  13. **ASTM C618 - 12** “Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete”
  14. **CAN/CSA – A23.5-98** “Cementitious Materials Compendium”.
- З. Гергичны.** Применение золы-уноса в составе цемента и бетона // Материалы V конференции «Золошлаки ТЭС: удаление, транспорт, переработка, складирование», Москва, 24–25 апреля 2014 г. — М.: Полиграфический центр МЭИ, 2014. с. 76 – 80.