

УДК 691.002.8

Л.І. Базжин

Донбаська державна академія будівництва і архітектури

ЯКІСНІ АСФАЛЬТОВІ БЕТОНИ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ ВІДХОДІВ ТЕПЛОЕНЕРГЕТИКИ

© Базжин Л.І., 2000

Аналіз засвідчив, що фактори спрямованого регулювання структури (ФСРС) асфальтового бетону мають ієрархічну будову з погляду складності технічного виконання і вартості. До найпростішого рівня пропонується зарахувати регулювання кількісного співвідношення вихідних компонентів (1 рівень), введення інших мінеральних складових може скласти 2-й рівень, складнішими і дорожчими є модифікація бітуму, мінеральних компонентів і асфальтобетонної суміші за допомогою ПАР, ВМС та інших добавок (3-й рівень), до найбільш складних і дорогих треба зарахувати методи активаційно-технологічної механіки АТМ (4-й рівень) [1].

Щорічний вихід відходів теплоенергетики у вигляді шлаку, золи-винос і золошлакових сумішей тільки в Донбасі (Донецька та Луганська області) становить 5 415 тис. т, запаси у звалищах містять 101 410 тис. т. Золи і шлаки утворюються в топках котлів теплових електростанцій. Температурний режим, вид кам'яного вугілля (марка і способи спалювання його) визначають кількісне співвідношення між утворюваними золою і шлаком. Дрібні тверді частинки, які виносять димові гази після уловлювання, очищення і осаджування електрофільтрами утворюють золу-виносу. Тверді частинки, що осідають після згорання вугілля в топках котлів дають шлак. Зола-винос і шлаки видаляються гідравлічним шляхом роздільно або спільно.

Якість шлаку залежить від системи відбору і видалення (при гідравлічному утворюються гранульований шлак, при сухому – котельний). Більшість державних ТЕС мають гідравлічну систему відбору і видалення шлаку. З шести типів електростанцій у Донецькій області тільки Курахівська має суху систему уловлювання золи, Миронівська – роздільну систему видалення шлаку і золи. Потужність установок з відбору золи становить 150...200 тис. тонн (золи утворюється 600...1000 тис. т). Відібрана зола використовується на 30...40 % [2].

За даними мінералогічних досліджень у різноманітних за генезисом золах і шлаках можуть бути присутні до 150 мінералів [3]. У складі золи можна виділити три групи речовин: склоподібні, кристалічні та органічні. Склоподібні речовини мають надто складний і різноманітний хімічний склад і утворюються при термохімічному впливі на мінеральну частину палива (переважно, глинисту). Золи, що містять до 15 % CaO, представлені переважно фероалюмінатним склом, у якому склисті компоненти FeO, Al₂O₃, SiO₂ становлять 80...90 %. Присутні також склоорганічні та склокристалічні агрегати.

Кристалічна частина зол – первісні мінерали палива і новоутворення, що виникли під час топлення: магнетит, кварц, муліт (найширше представлені) і ортоклаз, геленіт, монтічеліт, окерніт, фаяліт (менше представлені).

Продукти термообробки глин займають проміжне становище між кристалічною і склистою групами речовин: повністю або частково дегідратовані глини, склуваті тільки з поверхні, які повністю перейшли у скло (наявність продуктів різних стадій метаморфізму залежить від природи глин і умов випалювання).

У золі містяться також невиворілі органічні включення, представлені коксом і різними модифікаціями коксових залишків, кількість яких за нормативними даними обмежується залежно від спалювання палива: кам'яне вугілля 3...12 %, антрацит – 15...25 %. Неспалені частинки, визначені під час прожарювання, є шкідливими включеннями, тому що вони нестійкі до окислення і при зволоженні піддаються об'ємним змінюванням, що знижує морозостійкість бетонів.

Небажаним є також присутність лужних оксидів Na_2O і K_2O , які можуть хімічно взаємодіяти з аморфізованим кремнеземом заповнювачів із збільшенням обсягу продуктів реакцій, що зумовлює внутрішні напруги в бетоні і призводить до зниження його міцності. Склад і будова золи визначається комплексом одночасно діючих факторів: видом морфологічних особливостей спалюваного палива, тонкістю його помелу під час підготовки, зольністю, хімічним складом мінеральної частини, температурою і терміном перебування в зоні горіння тощо. Характерна особливість зол електростанцій – гладка оплавлена поверхня частинок і майже правильна сфероїдальна форма їх.

Паливний шлак – це щільні гранули у вигляді термічно і механічно подрібнених склистих зерен неправильної форми чорного або бурого кольору розміром частинок 0,16...15 мм (рідше має форму ниток). Крупніші зерна містяться в малій кількості, проте окремі частинки (до 2 %) можуть мати пористу структуру.

Хімічний склад шлаків залежить від складу мінеральної частини твердих палив, тому відрізняється більшою різноманітністю. Втрати після прожарювання становлять до 0,5 %, що свідчить про практичну відсутність у шлаку незгорілих частинок. Через відсутність рівновагої кристалізації при різкому охолодженні розплавів паливні шлаки мають, переважно, скловидну структуру з переважанням полімерно-кристалічних уламків мулітового складу (вміст CaO від 10 до 40 %) [4]. До кристалічної фази можуть входити кварц, магнетит, геленіт, псевдолостоніт, іноді залістий монтічеліт.

Шлаки, здобуті під час спалювання вугільного пилу, за фазовим складом мало відрізняються від відповідних зол, але в них менше невиворілих органічних залишків, аморфізованої глинистої речовини і більше склофази (до 95 %). У топках з рідким шлаковидаленням основна кількість лугів і SO_3 звітряється, що зумовлює низький вміст цих компонентів у шлаку [4].

Шлакові зерна (навіть пористі) мають високу міцність: зразки-кубики з ребром 2 см показали міцність 120...140 МПа [2]. Золошлакові суміші (ЗШС) – механічна суміш шлакових фракцій пиловидної золи, властивості яких залежать від шлаку і золи, які входять до складу, їх кількісного співвідношення, що коливається в широких межах: вміст пиловидної фракції від 20 до 30, а найчастіше – 15...50 % [2].

У цілому золошлакові матеріали (ЗШМ) ТЕС від спалювання вугілля Донбасу мають різноманітний хімічний склад. Аналіз даних із 28 ТЕС показав, що ЗШМ характеризуються високим вмістом кремнезему SiO_2 (45...55 %), зокрема активних його форм у золі-винос,

глинозему Al_2O_3 (17...34 %), оксидів заліза Fe_2O_3 (4...22 %), низьким вмістом сірчистих сполук (від 0,2 до 2 % в перерахунку на SO_3), CaO (до 5 %), до 8 % присутні частинки палива.

У звалищах спостерігається значна неоднорідність властивостей золи і шлаку за зерновим складом, насипною густиною, кількістю незгорілих частинок тощо. Заміна золошлаковими заповнювачами більш дорогих і дефіцитних матеріалів з гірських порід, кварцового піску і мінерального порошку економічно вигідна і виправдана, особливо при раціональному використанні відходів. Із золошлаків у виробництві будівельних матеріалів використовується не більше 2 % [2].

У дослідженнях використана зола-винос Курахівської і золошлакова суміш Старобешевської ТЕС. Зола-винос – тонкий, досить однорідний порошок темно-сірого кольору, є гетерогенною, енергетично невірноваженою багатофазною системою з високою дисперсністю.

На мікрофотографіях золи-виносу Курахівської (ЗВК) і Старобешевської (ЗС) ТЕС видно, переважно, частинки скла у вигляді пустотілих сферолітів, дрібні щільні частинки злегка обкатаного скла, а також агрегати, що належать, напевно, аморфізованам глинистим мінералам, напів-і ооксованому вугіллю. Фізичні властивості золи-виносу як мінерального порошку для асфальтового бетону такі: дійсна густина 2020 кг/м^3 ; середня густина під навантаженням 40 МПа – 1130 кг/м^3 ; пористість після ущільнення під навантаженням 40 МПа – 41 %; коефіцієнт гідрофільності 0,71 %; зовнішня, внутрішня і повна поверхня частинок ($\text{см}^2/\text{г}$), відповідно, 4960, 7240 і 12200. Хімічний склад золи-виносу характеризувався (%): SiO_2 – 53,9; Al_2O_3 – 19,76; CaO – 4,2; Fe_2O_3 – 11,9; MgO – 1,01; SO_3 – 2,03; $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ – 2,0; в.п.п. – 5,2.

Золошлакова суміш (ЗШС) Старобешевської ТЕС – суміш щільних і тонкопористих склуватих частинок різної крупності (ступінь склуватості 80...95 %). Є зерна пластинчастої та голкуватої форм. Показники фізичних властивостей, які прийняті в дослідженнях ЗШС Старобешевської ТЕС такі: дійсна густина 2540 кг/м^3 ; середня густина 1755 кг/м^3 ; середня густина після ущільнення під навантаженням 40 МПа – 1972 кг/м^3 ; пористість після ущільнення під навантаженням 40 МПа – 29,4 %. Хімічний склад ЗШС характеризувався (%): SiO_2 – 53,4; Al_2O_3 – 26,0; CaO – 2,2; Fe_2O_3 – 13,2; MgO – 1,5; SO_3 – сліди; в.п.п. – 3,7.

Відповідно до стандартних вимог (ГОСТ 25592-83) золошлакова суміш (ЗШС) складається з зольної складової (частинки золи і шлаку менше 0,315 мм) і шлакової, що містить шлаковий пісок (зерна від 0,315 до 5(3) мм) і шлаковий щебінь (зерна розміром понад 5(3) мм). Використана в дослідженнях ЗШС Старобешевської ТЕС утворюється при спалюванні кам'яного вугілля і за зерновим складом є середньозернистою типу С (максимальний розмір зерен шлакової складової не більше 20 мм). Частинки шлакової складової є щільними (середня густина понад 2 г/см^3). Частинки ЗШС мають неправильну форму, за модулем крупності є крупними ($M_k=2,96$). Повний залишок на сітці N063 становить 65,3 %, частинок дрібніших від 0,16 мм міститься 24,6 %. Кількість глинистих частинок за набуханням становить 0,23 %.

Зола-винос Курахівської ТЕС (ЗВК) використана як мінеральний порошок. Специфічні властивості золошлакових сумішей (ЗШС) (інактивність частинок, непридатність зернових складів тощо) не дозволяють одержати високомарочні бітумомінеральні суміші тільки на їх основі з використанням першого рівня ФСРС (за рахунок змінювання кількісного вмісту бітуму).

Прийнято рішення про раціональне поєднання інактивної ЗШС з більш активними у вигляді відходів дрібнення (ВД) карбонатних гірських порід (використано 2-й рівень ФСРС). При цьому важливішим завданням є максимальна утилізація ЗШС в асфальтобетонах із властивостями марки І. Карбонатні ВД, як і ЗШС, також мають значні запаси у звалищах. Тільки в Донецькій області на ДЗФ в Докучаєвську, Комсомольську і Ново-троїцькому в звалищах міститься їх близько 158,5 млн. т.

Частинки карбонатних гірських порід утворюють іонні зв'язки між катіонами Ca^{2+} і частково від'ємними зарядами δ^- , які виникають в активних функціональних групах бітуму за рахунок індуктивного ефекту, що спричинює зміщення електронної щільності від атомів водню Н до атомів кисню О з виникненням частково додатних δ^+ і від'ємних δ^- зарядів. У карбонільних групах $\text{C}=\text{O}$ внаслідок ефекту спряжування відбувається також зміщення електронної щільності від атомів О з виникненням частково додатних і від'ємних зарядів (δ^+ і δ^-) [1]. Іонні зв'язки на порядок міцніші, ніж зв'язки водневі. За структурою порового простору карбонатні ВД містять 57...75 % частинок щільних, 13...28 % – тонкопористих, 5...8 % мінералу кальциту (щільного за структурою) і 3...12 % пористих. Основну речовинну масу становлять частинки щільні і тонкопористі, які значно збільшують водостійкість зв'язків з бітумом [1].

Реалізовані системи асфальтобетону: ВВ+ЗВК+Б, ВВ+ЗШС+Б, ВВ+ЗШС+ВМП+Б, де ВВ – вапняковий відсів; ВМП – вапняковий мінеральний порошок. Експериментальна частина проведена із застосуванням математичного планування експерименту. Моделювались властивості асфальтових бетонів: фізичні властивості, що характеризують внутрішню будову (пористість мінерального остова $\Pi_{\text{нор}}^0$, залишкова пористість асфальтобетону $\Pi_{\text{пор}}$), міцність адгезійно-когезійних зв'язків і корозійну стійкість (водонасичення W, набухання Н, коефіцієнт водостійкості $K_{\text{в}}$, коефіцієнт водостійкості після тривалого водонасичення $K_{\text{вт}}$, міцність на стиск R_t при різних температурах (50, 20, 0 °С), кінетичні параметри за А.М. Богуславським, що оцінюють зсувостійкість T_{50} і тріщиностійкість T_{10} .

Одержані ЕС-моделі у вигляді квадратичних поліномів

$$Y = B_0 + \sum_{i=1}^k B_i X_i + \sum_{i < j} B_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^k B_{ii} X_i^2. \quad (1)$$

Якість ЕС-моделей оцінювалась такими статистичними критеріями:

1. Коефіцієнт множинної детермінації (міра визначеності прикладена до лінійних і нелінійних форм зв'язку) [5]

$$R^2 = \sum_{u=1}^N (\hat{Y}_u - \bar{Y})^2 / \sum_{u=1}^N (Y_u - \bar{Y})^2, \quad (2)$$

де Y_u , \hat{Y}_u і \bar{Y} – відповідно поточне, розрахункове і середнє значення Y на u -му рядку матриці планування експерименту; N – кількість рядків матриці планування.

2. Кореляційне відношення [6]

$$\eta = \sqrt{1 - \sum_{u=1}^N (Y_u - \hat{Y}_u)^2 / \sum_{u=1}^N (Y_u - \bar{Y})^2}. \quad (3)$$

Спрощено вказані критерії можна записати з використанням варіацій:

а) варіація загальна (повна)

$$W = \sum_{u=1}^N (Y_u - \bar{Y})^2; \quad (4)$$

б) варіація, пояснена рівнянням регресії

$$W_r = \sum_{u=1}^N (\hat{Y}_u - \bar{Y})^2; \quad (5)$$

в) варіація залишкова

$$W_{\text{зал}} = \sum_{u=1}^N (Y - \hat{Y})^2. \quad (6)$$

При цьому загальна варіація дорівнює сумі варіацій, поясненої рівнянням і залишковою

$$W = W_r + W_{\text{зал}}. \quad (7)$$

Тоді $R^2 = W_r / W = (W - W_{\text{зал}}) / W = 1 - W_{\text{зал}} / W$, а $\eta = \sqrt{1 - W_{\text{зал}} / W}$, тобто $R = \eta$. У деяких роботах R називають коефіцієнтом множинної кореляції [7], в інших – індексом кореляції [6].

3. Значимість коефіцієнта множинної кореляції приймається за умови, що F -від(розр) для дисперсійного аналізу більш за F -від(табл) при $q_0 = 0,05$; $f_r = K$; $f_{\text{зал}} = N - K$ [8]:

$$F\text{-від(розр)} = \frac{W_r / K}{W_{\text{зал}} / (N - K)}, \quad (8)$$

де K – кількість коефіцієнтів математичної моделі.

4. Середній коефіцієнт апроксимації [5]

$$\varepsilon = \frac{1}{N} \sum_{u=1}^N \left| \frac{Y_u - \hat{Y}_u}{Y_u} \right|. \quad (9)$$

5. Змістовність (ефективність) моделей оцінювалась за критерієм $F_{\text{еф}}$ [1]

$$F_{\text{еф}} = \frac{(N - K)W}{(N - 1)W_{\text{зал}}}. \quad (10)$$

При $F_{\text{еф}} > 2$ математична модель вважалась ефективною. Всі одержані ЕС-моделі адекватні і ефективні.

За ЕС-моделями проведена оптимізація за допомогою нелінійного квадратичного програмування для одержання асфальтобетонів з властивостями марки І за таких умов (ГОСТ 9128-84): $R_{50} \geq 1,4$ МПа, $\Pi_{\text{ноп}}^o = 15 \div 19$ %, $\Pi_{\text{пор}} = 3 \div 7$ %, $W = 2,5 \div 6$ %, $N \leq 1,5$ %, $R_{20} \geq 2,2$ МПа, $R_0 \leq 13$ МПа, $K_b \geq 0,85$, $K_{\text{вт}} \geq 0,75$ (для ІУ дорожньо-кліматичної зони), $T_{50} \leq 0,005$, $T_{10} \geq 0,0003$. Міцність асфальтобетону при 50 °С узята за цільову функцію, моделі всіх інших властивостей прийняті за функції-обмеження. Цільова функція має вигляд (система “ВВ+ЗШС+ВМП+Б”):

$$R_{50} = 2,788 - 0,6371 \cdot B + 0,04276 \cdot ВВ + 0,0702 \cdot ВМП - 0,004533 \cdot B \cdot ВВ + 0,04707 \cdot B^2 - 0,005184 \cdot ВМП^2, \quad (11)$$

де вміст (мас. %) B – бітуму, $ВВ$ – вапнякового відсіву, $ВМП$ – вапнякового мінерального порошку (ЗШС є прихованим фактором, який не присутній в моделі, але доповнює вміст усіх мінеральних компонентів до 100 %).

Критерії якості ЕС-моделі (11) такі: $R = 0,98$; $R^2 = 0,96$ (тільки 4 % коливань R_{50} не залежить від факторів моделі); $\varepsilon = 0,052 = 5,2$ % (при $\varepsilon < 10$ % модель вважається адекватною [5]);

$F_{\text{эф}}=3,15>2$. У зв'язку з тим, що $F\text{-від(розр)}=6,84<F\text{-від(табл)}=4,26$, то значення кореляційного відношення η прийняте значимим.

Оптимізація показала, що із застосуванням ВД вапняку (ВВ) в системі “ВВ+ЗШС+Б” максимальна утилізація ЗШС=10÷12 %. Одержання марки І лімітується значеннями R_{50} , T_{50} і $K_{\text{вт}}$, внаслідок слабкої структуриуючої здатності частинок ЗШС через їх інактивність до бітуму і гладкої склуватої поверхні, що зумовлює слабку адгезію в'язучого.

Властивості асфальтобетонів з ЗШС і ВД вапняку поліпшуються при введенні вапнякового мінерального порошку (ВМП). Оптимізація системи “ВВ+ЗШС+ВМП+Б” дала змогу одержати асфальтобетон з властивостями марки ІІ при вмісті бітуму $B=5,7\div 6,1\%$ і максимальній утилізації ЗШС=40÷48 % при ВМП=6÷12 %. В асфальтобетоні марки І вміст ЗШС не більше 20 %.

Із золою-винос Курахівської ТЕС (ЗВК) і ВД вапняку (система “ВВ+ЗВК+Б” одержані асфальтобетони марки І при вмісті бітуму 7,4...7,8 % і золи-виносу 13...14 %.

Оптимізація за ЕС-моделями дозволила одержати асфальтові бетони з властивостями марки І з відходів подрібнення карбонатних гірських порід, вапнякового мінерального порошку і відходів теплоенергетики при максимальній утилізації ЗШС до 20 %, золи-виносу до 14 %.

1. Базжин Л.И. Нетрадиционная компьютерно-информационная технология проектирования асфальтового бетона на отходах производств // Науч. тр. ДГАСА. Макеевка, 1998. Вып. 3. 127 с. 2. Сергеев А.М. Использование в строительстве отходов энергетической промышленности. К., 1984. 120 с. 3. Лапин В.В. Петрография металлургических и топливных шлаков. М., 1956. 325 с. 4. Гольштейн Л.Я., Штейерт Н.П. Использование топливных зол и шлаков при производстве цемента. Л., 1977. 152 с. 5. Дайитбегов Д.М., Калмыкова О.В., Черепанов А.И. Математическое обеспечение статистической обработки данных. М., 1978. 354 с. 6. Ферстер Э., Ренц Б. Методы корреляционного и регрессионного анализа. М., 1983. 302 с. 7. Мэйдональд Дж. Вычислительные алгоритмы в прикладной статистике. М., 1983. 350 с. 8. Налимов В.В., Чернова Н.А. Статистические методы планирования экстремальных экспериментов. М., 1965. 340 с.