

УДК 666.946.3

Д-р техн. наук К.К. Пушкарьова (КНУБА)

К.К. Pushkarova

**РЕСУРСОЗБЕРІГАЮЧІ МІНЕРАЛЬНІ В'ЯЖУЧІ РЕЧОВИНИ І
ВИСОКОЕФЕКТИВНІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ
ПАЛИВНИХ ЗОЛІ І ШЛАКІВ**

**RESOURCE-SAVING MINERAL BINDERS AND HIGH-PERFORMANCE
COMPOSITE MATERIALS ON THE BASIS OF FLY ASHES AND SINDER**

Щорічно у світі утворюється 370 млн тонн золошлакових відходів, у тому числі в Україні – 10 млн тонн і ще у відвалах міститься – 50 млн т.

Вирішення екологічних та економічних проблем України, пов'язаних

з використанням відходів енергетики у будівництві, потребує розробки ефективних технологій переробки, що включають не тільки методи їх компактування та зв'язування різноманітними видами в'язучих речовин, але й активації инертної

складової відходів, щоб забезпечити максимальний ступінь їх утилізації та створити передумови для отримання якісних будівельних матеріалів [1, 2]. Вважається, що проблема активації золошлакових відходів направлена на вирішення задач щодо отримання високонаповнених золовмісних в'язучих систем та бетонів на їх основі [3].

Ефективні способи введення значної кількості золошлакових відходів до складу різних видів будівельних матеріалів, у тому числі бетонних сумішей, можуть бути реалізовані шляхом використання сучасних технологій отримання в'язучих низької водопотреби, тонкомелених цементів (ТМЦ) та інтенсивної технології окремого приготування складових бетонної суміші (ІРТ) [4]. Вибір технології утилізації зазначених відходів має здійснюватись з урахуванням економічного, екологічного і технічного факторів.

Кількість золошлакових відходів, що використовується у складі в'язучої речовини та бетонної суміші, може бути збільшена за рахунок її активації різними способами, в тому числі механічним, хімічним, термічним та комплексним (гідромеханічним, механохімічним, електромеханохімічним) [5,6]. Вибір способу активації залежить від хіміко-мінералогічного складу золи, способу її отримання, а також від складу в'язучої системи, до якої цю золу додають [7].

Активация золи сприяє практичному просуненню досить популярної концепції «HVFA», або «High Volume Fly Ash Concrete» («Висконаповнений бетон на основі золи-винесення») [8]. Ця концепція передбачає розширене впровадження цементів, у складі яких вміст золи перевищує 30...40 %, що відповідає ідеям Концепції сталого розвитку та Кіотському протоколу. Такий підхід дозволяє по-іншому оцінити роль золи у цементній системі, розглядаючи золу не як «допоміжний», а як «базовий» сировинний компонент.

Ідея активації золи активно досліджується протягом останніх 50 років. Аналіз робіт [9,10], які вже стали класичними, дозволяє виділити три основні види активації золи-винесення (або в'язучих речовин на її основі): механічну, хімічну і термічну.

Механічна активація полягає у підвищенні питомої поверхні вихідної золи шляхом її помелу. Це сприяє не тільки кількісному підвищенню реакційної здатності реагентів, але й має якісний ефект: формування нових активних поверхонь алюмосилікатної фази, що містять мікродфекти, які відрізняються високою поверхневою енергією і, відповідно, реакційною здатністю. У той же час підвищення питомої поверхні золи більше 700 м²/кг призводить до зниження міцності внаслідок збільшення водопотреби [11]. Відокремлення більш тонкої фракції золи (до 45 або 90 мкм) можливо не тільки завдяки помелу, але й шляхом сепарації. Такий підхід сприяє економії енергії на помел, але не дозволяє утилізувати всі 100 % золи.

Хімічна активація золи найчастіше пов'язана з розчиненням алюмосилікатного скла золи у лужному середовищі. Кислотна активація, яка іноді використовується у хімічній технології, широко не використовується в галузі будівельних матеріалів у зв'язку з високою вартістю як матеріалів, так і процесу, а також небезпечністю для персоналу та обладнання. На сьогодні існує декілька напрямків хімічної активації: **лужноземельна, сульфатна та лужна**. У першому випадку як активатор золи використовують портландцемент або вапно; фазовий склад новоутворень представлений переважно низькоосновними гідросилікатами кальцію. У другому випадку як активатор використовують сульфати кальцію (гіпс або наближені до нього за складом речовини), а фазовий склад новоутворень представлений переважно різними видами

гідросульфоалюмінатів кальцію. У третьому випадку активаторами є гідроксиди, силікати або карбонати лужних металів, а новоутворення представлені відповідно лужноземельними або лужними гідросилікатами та гідроалюмосилікатами.

Недоліком сульфатної активації золівмісних цементів є нестабільність у часі гідросульфоалюмінатів, у першу чергу – еtringіту, а також можливість утворення вторичного еtringіту, що може призвести до розвитку деструктивних процесів у структурі бетону, що твердіє [12]. У той же час, як було показано нашими дослідженнями [13], сульфатна активація за наявності силікатних добавок може бути ефективно використана для отримання довговічних золівмісних цементів та матеріалів на їх основі незалежно від технології випалювання вугілля та вилучення золи.

Лужноземельна активація традиційно проводилась з використанням сполук на основі лужноземельних металів (кальцієвмісних речовин: вапна, портландцементу тощо). Отримані таким чином вапняно-зольні в'язучі або пуцоланові портландцементи на основі золи широко використовуються у будівельній галузі. Як правило, традиційний підхід не дозволяє вводити значну кількість золи до складу в'язучої системи, що стримує подальший розвиток концепції використання «високозолівмісних» цементів. Прогрес у розвитку лужних в'язучих [14] дозволив запропонувати інші підходи до вирішення цієї проблеми, що передбачають використання сполук лужних металів. Особливістю таких систем, де використовується лужна **активація**, є високе значення рН дисперсійного середовища.

При правильному підборі складу та концентрації лужного активатора сполуки лужних металів різко інтенсифікують першу стадію хімічної деструкції вихідної алюмосилікатної фази золи, а потім беруть активну участь у процесах синтезу

водостійких елементів мікроструктури та розвитку міцності у часі.

Термічна активація базується на збільшенні розчинності кремнезему та глинозему при підвищенні температури [15]. Що стосується цементів на основі активованих зол, то термічна активація використовується на етапі мокрого помелу або теплової обробки відформованих виробів (пропарювання, автоклавування тощо). Як і у випадку механічної, термічна активація ефективна тільки у поєднанні з хімічною. Слід зазначити, що на відміну від механічної активації, яка визначає переважно кінетичний аспект активації, вибір температури обробки в значному ступені може визначати напрям процесу структуроутворення і, відповідно, фазовий склад новоутворень.

Згідно з результатами багаторічних досліджень [2, 16] для хімічної активації кислої золи як з технологічної, так і з економічної точок зору, найбільш придатним є лужноземельно-сульфатний метод, причому при такій активації додатково потрібно використовувати пуцоланову та пластифікуючу добавки. Введення пуцоланової добавки необхідно для формування довговічного штучного каменю шляхом попередження та запобігання протіканню процесів утворення вторинного еtringіту або таумаситу. Додаткове використання пластифікуючої добавки (враховуючи відносно велику кількість використаної золи у складі в'язучої системи) необхідно як для регулювання реологічних властивостей отриманих бетонних сумішей, так і кінетики набору міцності бетону на ранніх етапах твердіння.

Вибір пластифікуючої добавки здійснюється з урахуванням хімічного складу як базової в'язучої речовини, так і мінеральних добавок, введених додатково. За результатами наших досліджень [16] при використанні сульфатної або лужноземельно-сульфатної активації золи краще застосовувати сульфатвмісні

пластифікуючі добавки, наприклад, добавки суперпластифікаторів із групи нафталінформальдегідів.

З урахуванням вищенаведеної інформації були розроблені фізико-хімічні основи отримання золонаповнених в'язучих систем на основі кислої золи, що передбачали одночасне введення сульфатної, пуцоланової та пластифікуючої добавок. В'язучі композиції були підбрані так, щоб кількість портландцементу не перевищувала 20 мас %. Як сульфатний компонент було використано нерозчинний ангідрит, а як пуцоланову добавку – мікрокремнезем або метакаолін.

З використанням математичних методів планування експерименту було досліджено кінетику набору міцності та процеси гідратації золоцементних композицій, що містять 10 % добавки нерозчинного ангідриту (випаленого при температурі 450 °С), і (5...10) % добавки мікрокремнезему або метакаоліну при різних значеннях водоцементного відношення ($V/C = 0,22; 0,25; 0,28$).

За допомогою фізико-хімічних методів досліджень встановлено, що новоутворення модифікованих в'язучих композицій на ранніх етапах гідратації представлені переважно еtringітом та низькоосновними гідросилікатами кальцію. Кінетика набору міцності на пізніх етапах твердіння стабілізується за рахунок синтезу у складі продуктів гідратації термодинамічно стабільних сполук, представлених низькоосновними гідросилікатами кальцію, модифікованими гідросилікатами кальцію типу епістільбіту та гідрогранатами.

Слід зазначити позитивний вплив мікрокремнезему на експлуатаційні властивості отриманого штучного каменю, але при цьому мають місце деякі технологічні труднощі, пов'язані з введенням цієї добавки до бетонних сумішей та підвищенням собівартості композицій. Для усунення вказаних недоліків видається доцільним у якості

кремнеземистої добавки на заміну мікрокремнезему використовувати метакаолін, який має достатньо високу пуцоланову активність і є більш технологічним та менш дефіцитним продуктом на сучасному будівельному ринку.

Результати дослідження поверхні відколу штучного каменю за допомогою електронної мікроскопії свідчать про залежність форми утворених кристалів еtringіту від наявності у складі в'язучої речовини кремнеземистої добавки та її виду (рис. 1).

При модифікації золоцементних композицій сульфатом кальцію на ранніх етапах твердіння утворюються короткі кристали еtringіту, середня довжина яких складає 5 μm (рис. 1, а–в). В разі модифікації золоцементних композицій сульфатними та кремнеземистими добавками середня довжина утворених кристалів еtringіту значно зростає і досягає 20-30 μm (рис. 1, г–и). В той же час ступінь ущільнення гідратних фаз залежить від виду використаної кремнеземистої добавки і є значно більшим при використанні метакаоліну, ніж мікрокремнезему.

За результатами фізико-механічних досліджень щодо модифікації золоцементних композицій сульфатними та кремнеземистими добавками було виділено композиції оптимального складу (за показниками міцності на ранніх етапах твердіння) та вивчено їхню стабільність міцності у часі на пізніх етапах гідратації (рис. 2). Спад міцності композицій, модифікованих сульфатом кальцію, вірогідно може бути пояснений частковою перекристалізацією еtringіту в моносульфатну форму. Міцність композицій, модифікованих дисперсними кремнеземистими добавками, зберігається стабільною за рахунок стійкого існування еtringіту та утворенням на його основі твердих розчинів з наступним синтезом гідрогранатів.

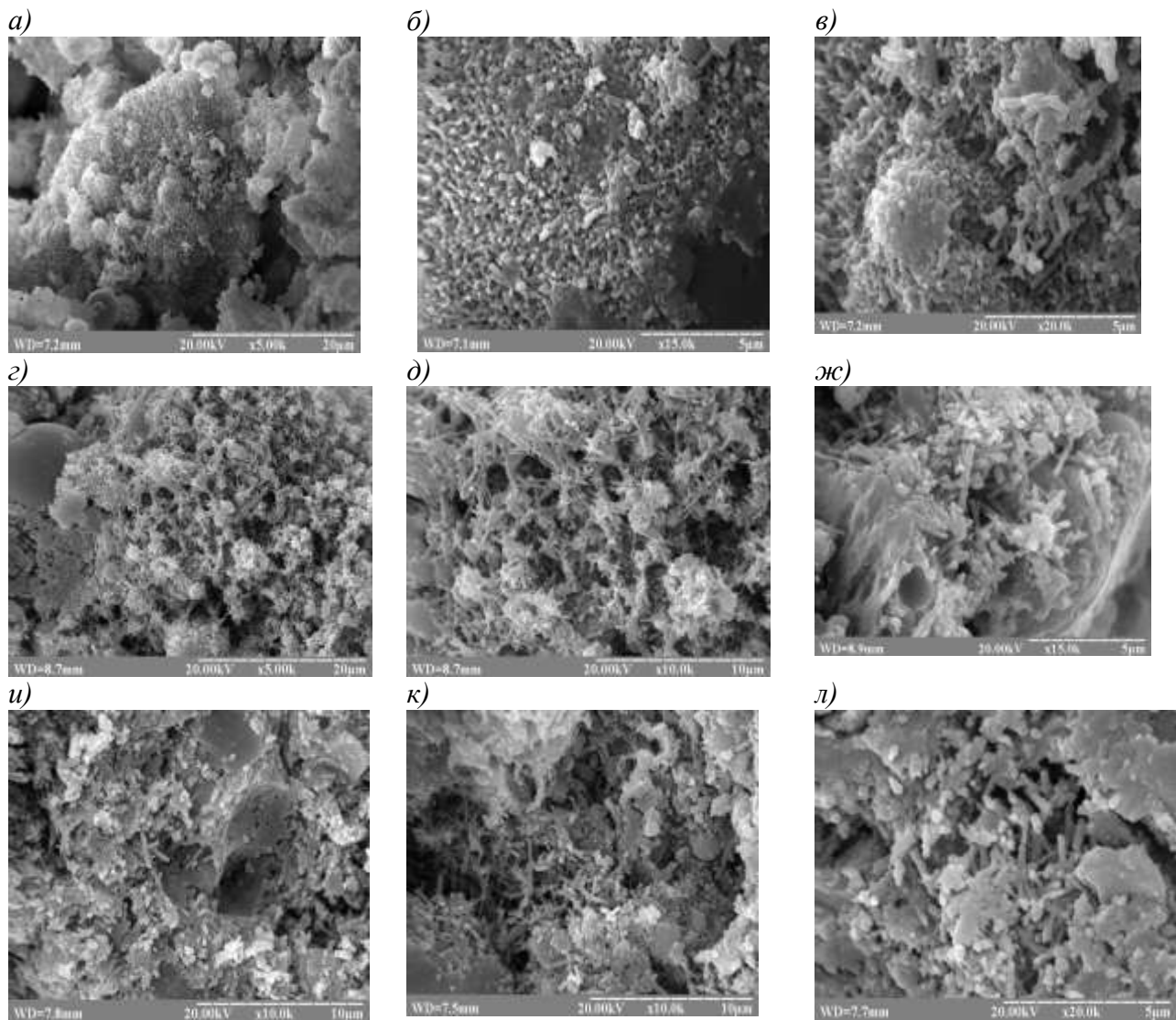


Рис. 1. Фотографії поверхні сколу штучного каменю на основі золоцементної композиції, модифікованої сульфатом кальцію (а-в), а також додатково мікрокремнеземом (г-ж) або метакаоліном (и-л)

Поряд із зазначеними новоутвореннями має місце кристалізація додаткової кількості низькоосновних гідросилікатів типу епістильбіту. На базі запропонованих золоцементних в'язучих речовин із підвищеним вмістом золи (до 65 %) запроєктовано склад бетонних сумішей, що забезпечують отримання бетонів класу В40, пористість яких не перевищує 4 %, а водопоглинання становить до 5 %. Вивчено довговічність розроблених складів бетонів шляхом дослідження їхньої кінетики набору

міцності, зносо-, морозо-, атмосферо- та корозійної стійкості. Встановлено, що введення високодисперсної кремнеземистої добавки (у кількості 8 %) до складу золоцементно-сульфатних систем забезпечує більш рівномірний набір міцності бетонів на всіх етапах твердіння (див. таблицю).

Вивчено корозійну стійкість бетонів на основі золоцементних систем, модифікованих сульфатом кальцію, мікрокремнеземом або метакаоліном, в агресивних середовищах, представлених

розчинами сульфату натрію та магнію. Отримані значення коефіцієнтів корозійної стійкості $K_{c1,2} = 1,22 \dots 2,29$ перевищують показники корозійної стійкості

$K_{c1,2} = 0,78 \dots 1,22$ (для сульфатостійких портландцементів) та $K_{c1,2} = 0,91 \dots 1,4$ (для шлаколузних в'язучих речовин).

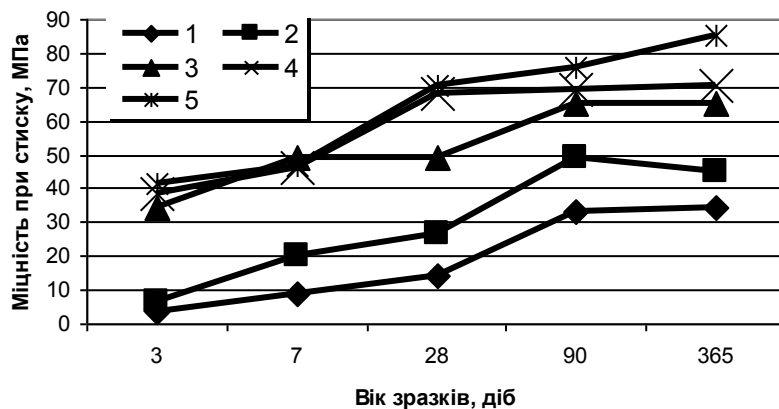


Рис. 2. Кінетика нарощування міцності штучного каменю на основі досліджених композицій: 1 – 20 % портландцементу + 80 % золи; 2 – 20 % портландцементу + 70 % золи + 10 % сульфату кальцію; 3 – 20 % портландцементу + 60 % золи + 10 % сульфату кальцію + 10 % мікрокремнезему; 4 – 20 % портландцементу + 60 % золи + 10 % сульфату кальцію + 10 % метакаоліну; 5 – 100 % портландцементу

Таблиця

Кінетика зміни міцності розроблених складів бетонів на основі модифікованих золоцементних в'язучих речовин

| Склад в'язучої композиції, % | | | | Міцність на стиск, МПа, після твердіння, діб | | | | |
|------------------------------|------|-------------------|-------------|--|------|------|------|------|
| портланд-цемент | зола | CaSO ₄ | метакао-лін | 3 | 7 | 28 | 90 | 365 |
| 100 | 0 | 0 | 0 | 27,8 | 29,7 | 66,4 | 68,9 | 75,0 |
| 20 | 72 | 8 | 0 | 12,9 | 17,7 | 34,2 | 47,3 | 45,1 |
| 20 | 68 | 8 | 0 | 21,3 | 23,3 | 45,4 | 55 | 69,3 |
| 20 | 64 | 8 | 8 | 15,6 | 24,2 | 51,6 | 61,3 | 71,0 |

Використання сульфатно-кремнеземистих добавок для активації золовмісних цементів дозволяє отримати в'язучі системи, що відповідають вимогам до цементів європейського класу СЕМ I 42,5 (EN 197-1) при більш високих показниках корозійної стійкості, в тому

числі сульфатостійкості, стійкості до розвитку внутрішньої корозії та дифузії хлоридів, що є особливо важливим при використанні бетонних конструкцій у морській воді.

Розглянутий принцип композиційної побудови золовмісних в'язучих систем

було використано і при розробці будівельних матеріалів на основі флюїдальної золи, яка в своєму складі містить крім алюмосилікатної скловидної фази також сульфат кальцію та вільний СаО [17]. При використанні такої золи як основи для отримання в'язучих систем утворення стабільного складу продуктів гідратації досягається за рахунок «скритої» сульфатної та лужноземельної активації, яка забезпечує направлений синтез твердих розчинів на основі еtringіту, модифікованого сульфат-аніонами. Утворення таких розчинів не тільки стабілізує міцнісні показники штучного каменю у часі, але й запобігає синтезу

вторинного еtringіту та розвитку деструктивних процесів у структурі цементного каменю.

Розроблені склади золівмісних бетонів доцільно впроваджувати при спорудженні об'єктів спеціального призначення, в тому числі у дорожньому та гідротехнічному будівництві. Використання запропонованих технічних рішень дозволяє знизити витрати портландцементу (на 80%), зберегти природі ресурси, скоротити витрати палива та енергії (до 60%) та ефективно вирішувати проблеми охорони навколишнього середовища.

Список літератури

1. Krivenko, P.V. Low-Alkaline High Volume Fly Ash Concretes – An Economic Material for Construction [Text] / Krivenko P.V. et al // In: Bulletin of Nat. Univ. of Water Economy and Environment. – Rivne, 2005. – № 4 (28). – P. 130-136.
2. Пушкарьова, К.К. Перспективні технології утилізації відходів паливно-енергетичної промисловості та ефективність їх застосування при отриманні будівельних матеріалів з підвищеними експлуатаційними характеристиками [Текст] / К.К. Пушкарьова, О.А. Гончар, В.В. Павлюк // Строительные материалы и изделия. – 2005. – № 4. – С. 20-23.
3. Design for Durability and Strength Through the Use of Fly Ash and Slag in Concrete: Proc. Mario Collepardi Symposium [“On Advances in Concrete Science and Technology”], Rome, Italy, 1997/ R. Swamy. – Rome, Italy, 1997. – P. 127-194.
4. Федоркин, С.И. Механоактивация вторичного сырья в производстве строительных материалов [Текст] / С.И. Федоркин. – Симферополь: Таврия, 1997. – 180 с.
5. Setting and Hardening Behavior Using Ultrasound, and Compression strength development of concrete with different levels of cement by fly ash: 2-th International Symposium [“Non-Traditional cement and concrete, Bilck and Kersner (eds)”], (Brno, 1980) / Nele De Belie, Christian Grosse, Gert Baert. – Brno, ISBN, 1980. – 214. – P. 2853-2858.
6. The Use of Fly Ash in Concrete: A Question of Classification: intern. ash Util. Sympos, (Lexington, Kentucky, 1997) / M.D.A. Thomas. – Lexington, Kentucky, 1997. – P. 333-342.
7. Сергеев, А.М. Использование в строительстве отходов энергетической промышленности [Текст] / А.М. Сергеев. – К.: Будівельник, 1984. – 120 с.
8. Malhotra V.M. High-Performance, High-Volume Fly Ash Concrete Materials, Mixture Proportioning, Properties, Construction Practice, and Case Histories / Malhotra V.M., Mehta P.K. // Supplementary Cementing Materials for Sustainable Development, Inc. – Ottawa, 2002.
9. Сергеев, А.М. Научные основы массового использования в строительстве отходов энергетической промышленности [Текст] / А.М. Сергеев // В кн. Новые материалы и технологии в промышленном и дорожном строительстве. – К.: Вища школа, 1990. – С. 167-216.
10. Puzzolanic and cementations by-products as mineral admixtures for concrete a critical review. In: Malhotra, VM ed.: Proceeding of the 1st. Intern. Congress on the Use of the Fly Ash,

Silica Fume and Other Mineral By-products in Concrete, (Montedello, Canada, 1983) / P.K. Metha. - Montedello, Canada, 1983. – American Concrete Institute Special Publication 79. – V. 1. – P. 1-46.

11. Babaev Sh.T. Highly Effective Cement-Free Binders Made with Fly Ashes and Slags from HPP, and Concretes Based on Them / Babaev Sh.T., Bashlykov, Sh.F., Falikshan V.R. // Building Materials. – 1991. – №6. – P. 17-18.

12. Stark J., Wicht B. Dauerhaftigkeit von Beton. – Weimar, 1995.

13. Пушкарьова, К.К. Особливості сульфатної активації золоцементних в'язучих систем різними модифікаціями ангідриту [Текст] / К.К. Пушкарьова, О.А. Назим, В.В. Павлюк, В.О. Шевчук, І.М. Павлюк // Науковий вісник будівництва. – Харків: ХДТУБА, ХОТВ АБУ, 2003. – Вип. 22. – С. 36-4.

14. Alkaline Cements: in Proc. First Intern. Conf. ["Alkaline Cements and Concretes"], (Kyiv, 1994) / Krivenko P.V. – P. 11-129

15. Iler R.K. The Chemistry of Silica - Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry / Iler R.K. // John Wiley & Sons publish. – 1979.

16. Pushkarova K.K. Physical - chemical foundations for synthesis of a durable artificial stone based on ash-cement-sulfate binding systems / K.K. Pushkarova, V.I. Gots, V.V. Pavljuk // 16 Ibausil. – Weimar, 2006. – P. 1-0829-0836.

17. Pushkarova K.K. Features of Processes Hydration and Hardening of Binding Compositions Based on Fluidized Fly Ash: in Proc. of 7th NCB Int. Seminar on ["Cement and Building Materials"], (New Delhi, 2000) / Pushkarova K.K, Domoslawsky W. – New Delhi, 2000. – P. XI-125-XI-134.

Ключові слова: ресурсозберігаючі технології, золошлакові відходи, активація відходів, золовмісні в'язучі композиції та бетони.

Анотації

Розглянуто проблеми утилізації золошлакових відходів шляхом використання різних видів активації (механічної, хімічної, термічної) з метою отримання ефективних в'язучих матеріалів та бетонів на їх основі. Запропоновані принципи композиційної побудови ефективних в'язучих систем на основі кислих та флюїдальних зол, що дозволяють отримувати високоміцні композиційні матеріали спеціального призначення при мінімальній витраті портландцементу.

Рассмотрено проблемы утилизации золошлаковых отходов путем использования различных методов их активации (механической, химической, термической). Предложены принципы композиционного построения эффективных вяжущих систем на основе кислых и флюидальных зол, которые позволяют получать высокопрочные композиционные материалы специального назначения при минимальном расходе портландцемента.

Considered the problems of utilization of ash and sinder through the use of different methods of their activation (mechanical, chemical, thermal). Proposed principles of the composition of the efficient binding systems on the basis of the fly ash and fluidized ash, which allow to obtain high-strength composite materials of special purpose with minimal use of Portland cement.