

**ОСОБЛИВОСТІ ХІМІЧНОЇ АКТИВАЦІЇ ЗОЛОВМІСНИХ ЦЕМЕНТІВ
ТА ЇХ ВИКОРИСТАННЯ ДЛЯ ОТРИМАННЯ ЕФЕКТИВНИХ
БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ**

**ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ
ЗОЛОСОДЕРЖАЩИХ ЦЕМЕНТОВ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ
ПОЛУЧЕНИЯ ЭФФЕКТИВНЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

**FEATURES CHEMICAL ACTIVATION FLY ASH-CEMENT BINDING
CEMENT AND EFFECTIVE USE FOR CONSTRUCTION**

Пушкарьова К. К., д.т.н. проф., Павлюк В. В., к.т.н., доц., (Київський національний університет будівництва та архітектури, м. Київ.)

Пушкарева К. К., д.т.н. проф., Павлюк В. В., к.т.н., доц. (Киевский национальный университет строительства и архитектуры, г. Киев.)

Pushkareva K. K., doctor of technical sciences, prof., Tapiola V. V., candidate of technical sciences. (Kyiv National University of Construction and Architecture, Kyiv).

Розроблено сухі будівельні суміші на основі модифікованих золоцементних в'яжучих речовин, що містять у своєму складі підвищену кількість золи-винесення. Досліджено експлуатаційні та технологічні властивості розроблених в'яжучих речовин та стяжок на їх основі.

Разработаны сухие строительные смеси на основе модифицированных золоцементных вяжущих веществ, содержащих в своем составе повышенное количество золы-унос. Исследованы эксплуатационные и технологические свойства разработанных вяжущих веществ и стяжек на их основе.

Dry mixes based on the modified fly ash-cement binding substances was designed with high content of fly-ash. The operational and technological properties of developed binders and mortars on their base were investigated.

Ключові слова:

Сухі будівельні суміші, золоцементні в'яжучі зола-винесення.

Сухие строительные смеси, золоцементные вяжущие зола-унос.

Dry mixes, fly ash-cement binding, fly ash.

Загострення економічних та екологічних проблем України, що спостерігається в наш час, потребує розробки нових низькоенергосмінних технологій переробки відходів теплоенергетики, представлених золами та шлаками ТЕС, які б забезпечували максимальний ступінь їхньої утилізації та гарантували можливість отримання будівельних матеріалів, безпечних для здоров'я людини. Зазвичай частка золи в таких системах не перевищує 25...35 мас.%, а виготовлення бетонних виробів на їхній основі вимагає додаткових енерговитрат на теплову обробку. Існуючі технологічні рішення утилізації відходів не враховують особливостей їхнього складу та структури, передбачають традиційні способи переробки та не реалізують повною мірою потенційні властивості сировини.

Детальний і всебічний аналіз наукових праць, присвячених використанню паливних зол і шлаків у складі в'яжучих речовин та бетонів, свідчить про доцільність активації золи різними способами, зокрема механічним, хімічним, механо-хімічним та термічним для одержання ефективних будівельних матеріалів і виробів [1-3]. Вибір способу активації залежить від хіміко-мінералогічного складу золи, способу її отримання, а також від складу в'яжучої системи, до якої цю золу вводять [4, 5].

Тому подальше вивчення фізико-хімічних основ структуроутворення штучного каменю з наперед заданими властивостями, створення на базі останніх досягнень науки і техніки нових ефективних матеріалів, отриманих із застосуванням вторинних продуктів і техногенної сировини, зокрема відходів енергетики, має суттєве значення для подальшого розвитку ресурсо- та енергозберігаючих технологій у будівельній галузі.

На **першому етапі роботи** вивчали доцільність модифікування золоцементних композицій сульфатними та карбонатними добавками за критеріями міцності цементного каменю при витраті портландцементу в межах 20...40 мас.%.

Підтверджено, що при гідратації золоцементних в'яжучих систем, активованих добавкою випаленого гіпсового каменю, найбільший ефект, пов'язаний зі зростанням міцності на всіх етапах твердіння, досягається при використанні добавки в кількості 10 мас.%. Модифікація золоцементних композицій сульфатною добавкою обумовлює зростання міцності штучного каменю у віці: 2 діб на 14,24; 25,0 та 35,47%; 7 діб на 83,18; 43,6 та 40,6%; 28 діб на 75,5; 41,6 та 31,5% відповідно при використанні у складі в'яжучої композиції цементу 20; 30 та 40 мас.%. Активація золоцементних в'яжучих систем карбонатною добавкою сприяє максимальному зростанню міцності при використанні крейди у кількості 6 мас.% при витраті 20...30 мас.% портландцементу. Модифікація золоцементних композицій карбонатною складовою обумовлює зростання міцності штучного каменю у віці: 2 діб на 18,6...20%; 7 діб на 105,12...45,3%; 28 діб на 86,6...29,99% відповідно. При витраті портландцементу 40 мас.%, оптимальна кількість карбонатної добавки

становить 9 мас.% і обумовлює зростання міцності штучного каменю у віці: 2 діб на 33,3%; 7 діб на 56,63%; 28 діб на 43,5%.

Оптимізацію складу золоцементної в'яжучої речовини, модифікованої одночасно сульфатною та карбонатною добавками, виконано з використанням трифакторного методу планування експерименту, в якому як змінні фактори вибрано: вміст сульфатної добавки (X_1), карбонатної складової (X_2) та портландцементу (X_3). Як вихідну функцію вибрано міцність при стиску штучного каменю на основі композицій, що містять 20...40 мас.% портландцементу. Випробування проводили після 2, 7, 28 діб тверднення при температурі $20 \pm 3^\circ\text{C}$ і вологості 80%.

Ізопараметричні діаграми зміни міцності при стиску зразків на основі запропонованих в'яжучих речовин показують, що при використанні 20 мас.% портландцементу найбільшою міцністю відрізняються композиції, які містять 8 мас.% сульфату кальцію (CaSO_4) та 6 мас.% карбонатної складової (CaCO_3) ($R_{2d} = 13,75 \text{ MPa}$, $R_{7d} = 33,8 \text{ MPa}$, $R_{28d} = 47,4 \text{ MPa}$); при використанні 30 мас.% портландцементу найкраща кінетика нарощування міцності має місце при застосуванні 6 мас.% CaSO_4 і 6 мас.% CaCO_3 ($R_{2d} = 22,8 \text{ MPa}$, $R_{7d} = 37,9 \text{ MPa}$, $R_{28d} = 65,5 \text{ MPa}$); при збільшенні кількості портландцементу до 40 мас.% найвищою міцністю на всіх етапах твердіння характеризуються композиції, модифіковані 8 мас.% CaSO_4 та 6 мас.% CaCO_3 ($R_{2d} = 24,44 \text{ MPa}$, $R_{7d} = 49,4 \text{ MPa}$, $R_{28d} = 78,32 \text{ MPa}$).

Аналіз отриманих ізопараметричних діаграм свідчить, що найбільш міцні композиції як на 2, так і на 7 добу, утворюються при введенні до складу композиційного цементу (30...40 мас.%) портландцементу, (3...6 мас.%) CaCO_3 та (8...10 мас.%) CaSO_4 . Стабільність нарощування міцності спостерігається і на пізніх етапах тверднення, при чому міцність композицій на 28 добу змінюється в межах 49...78 MPa.

Кінетику нарощування міцності модифікованої золоцементної композиції оптимального складу та складів порівняння наведено на рис. 1

Аналіз графічних залежностей зміни міцності модифікованої золоцементної суміші свідчить, що комплексне введення сульфату і карбонату кальцію в досліджувану систему дозволяє отримувати композиції, які характеризуються високою швидкістю структуроутворення на ранніх етапах гідратації та практично не відрізняються за показниками міцності від композицій на основі чистого портландцементу. Стабільність нарощування міцності спостерігається і на пізніх етапах тверднення, при чому міцність композицій знаходиться в межах 70...80 MPa (рис. 1).

Наявність у складі продуктів гідратації новоутворень гідро-сульфоалюмінатного типу та присутність в його складі активних мінеральних добавок з одного боку, а з іншого – контакт цементного каменю з навколошнім середовищем може викликати появу при твердінні таких систем небезпечних сполук як таumasит, синтез яких призведе до виникнення напружень в структурі бетону та до його руйнування.

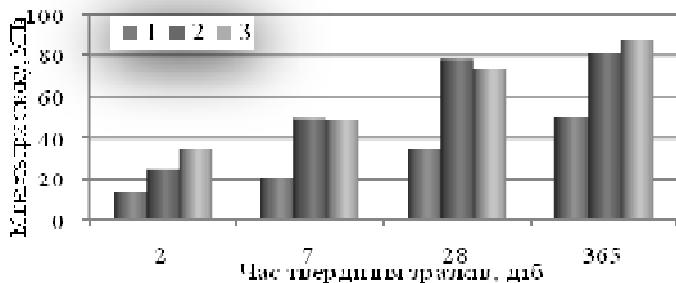


Рис. 1. Кінетика нарощування міцності цементного каменю на основі композицій, що містили 30 мас.% портландцементу та 70 мас.% золи (1), 30 мас.% портландцементу, 56 мас.% золи, 8 мас.% сульфатної добавки та 6 мас.% карбонатної добавки (2) та складу порівняння на основі бездобавочного портландцементу (3)

На другому етапі роботи досліджували стабільність твердих розчинів на основі етрингіту та можливість утворення таумаситу при гідратації модифікованих золоцементних композицій. Для цього вивчали вплив високодисперсних кремнеземистих добавок на фазовий склад продуктів гідратації модифікованих золоцементних композицій при їх твердінні в різних температурних умовах (від +3°C до +20°C). Отримані результати свідчать про відсутність таумаситу в складі продуктів гідратації, а фазовий склад новоутворень представлений твердими розчинами. Кінетику нарощування міцності зразків штучного каменю на основі модифікованих золоцементних композицій з добавкою мікрокремнезему наведено на рис.2.

Аналіз графічних залежностей зміни міцності (рис. 2) свідчить про те, що зниження температури тверднення негативно впливає на ранній набір міцності штучного каменю, отриманого на основі розробленої в'яжучої речовини, однак при настанні сприятливих умов, прискорюються всі процеси структуроутворення і зразки інтенсивно набирають міцність.

За даними фізико-хімічних досліджень фазовий склад новоутворень штучного каменю, модифікованого сульфатною добавкою, представлений переважно етрингітом та низькоосновними гідросилікатами кальцію. Модифікування золоцементних композицій карбонатною складовою сприяє прискореному синтезу низькоосновних гідросилікатів кальцію на поверхні карбонатної складової. Причому зі зростанням кількості портландцементу у складі золоцементних композицій підвищується і оптимальний вміст карбонатної добавки.

Для розкриття механізму процесів синтезу міцності розроблених в'яжучих систем досліджено продукти їх гідратації та склад новоутворень за допомогою рентгенофазового (РФА), диференційно-термічного аналізів (ДТА) та електронної мікроскопії.

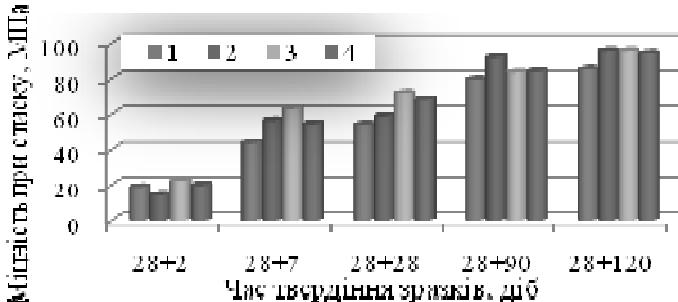


Рис. 2. Кінетика нарощування міцності зразків на основі чистого портландцементу (1) та золоцементних композицій, що містять 30 мас.% портландцементу, 6 мас.% крейди і 8 мас.% ангідриту (2) та з добавкою мікрокремнезему у кількості 3 мас.% (3) і 5 мас.% (4) після 28 діб твердіння при температурі +3...5°C та наступного витримування при температурі 20±2°C протягом 2, 7, 28, 90 та 120 діб

Встановлено, що при одночасній модифікації золоцементної композиції сульфатними та карбонатними добавками, синтез міцності забезпечується за рахунок утворення у складі продуктів гідратації на ранніх стадіях твердіння етрингіту та його аналогів з вмістом карбонатної та залізистої складової. Зростання міцності після 28 діб твердіння забезпечується синтезом в складі продуктів гідратації низькоосновних гідросилікатів кальцію та твердих розчинів на основі етрингіту. У продуктах твердіння штучного каменю на пізніх етапах гідратації присутні також новоутворення типу скомутиту, епістільбіту та сполуки перемінного складу, подібні до гідрогранатів.

За результатами отриманих фізико-механічних досліджень щодо модифікації золоцементних композицій сульфатними та карбонатними добавками, було виділено композиції оптимального складу (табл. 1) за показниками міцності на ранніх етапах тверднення (1...7 доба) і досліджено їхню стабільність на пізніх етапах гідратації. Кінетика набору міцності порівнюваних композицій представлена на рис. 3.

Таблиця 1

Склад золоцементних в'яжучих речовин, модифікованих сульфатними та карбонатними добавками

Шифр зразка	Вміст складових компонентів, мас. %				
	портланд-цемент	зола	CaSO ₄	CaCO ₃	мікрокремнезем
1	100	-	-	-	-
2	30	70	-	-	-
3	30	64	6	-	-
4	30	58	6	6	-
5	30	55	6	6	3

Аналіз отриманих даних та графічних залежностей свідчить про стабільний приріст міцності досліджених композицій на основі золоцементних в'яжучих систем. Їх міцність на пізніх етапах (90-1095 діб) твердіння мало відрізняється від міцнісних характеристик штучного каменю на основі портландцементу. Наявність у складі в'яжучої речовини високодисперсного мікрокремнезему також не викликає значного зниження міцності порівняно із композицією без кремнеземистої добавки.

Міцність штучного каменю на пізніх етапах твердіння забезпечується утворенням низькоосновних гідросилікатів кальцію, гідрогранатів та твердих розчинів на основі етрингіту кальційгідросульфокарбоалюмінатного складу, що підтверджується даними РФА, електронної мікроскопії та зондового аналізу (рис.4). На мікрофотографіях чітко видно кристали притаманні етрингіту (рис. 6 д), але зондовий аналіз (рис. 6 е) свідчить про наявність у їх складі інших елементів, вірогідно етрингіт, утворений у перші дні твердіння, в процесі гідратації за рахунок ізоморфного заміщення насичується іонами заліза, силіцію та ін.

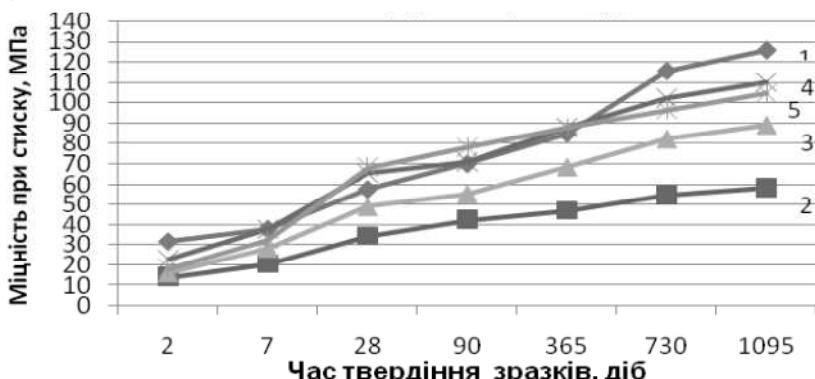


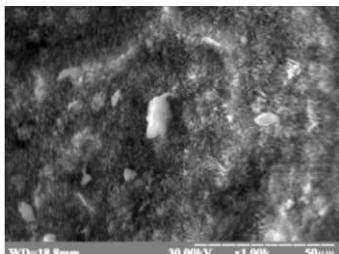
Рис. 3. Кінетика нарощування міцності штучного каменю на основі золоцементних композицій, модифікованих комплексною добавкою сульфатно-карбонатного складу, після твердіння за нормальні умов (склад зразків наведено в табл. 1)

Як результат протікання процесів ізоморфного заміщення утворюються сполуки перемінного складу, що подібні до твердих розчинів, за рахунок яких і забезпечується міцність штучного каменю на пізніх етапах твердіння. З іншого боку вивільнені сульфат-іони можуть заміщувати у складі тоберморитового гелю групи силіцію та утворювати сполуки, подібні до епістільбіту ($\text{Ca}_6(\text{Si}(\text{OH})_6)_3 \cdot (\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$) ($d=0,584; 0,399; 0,369; 0,354$ нм).

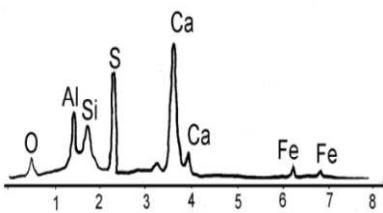
Відсутність на дериваторамі ендоефекту в межах (-) 830...860°C, притаманного карбонату кальцію, свідчить про входження карбонатної складової до продуктів гідратації штучного каменю, що твердів за нормальніх умов протягом трьох років. Присутність у продуктах твердіння твердих розчинів на основі етрингіту, зокрема і карбонатвмісного аналогу

етрингіту $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{CaCO}_3\cdot32\text{H}_2\text{O}$ ($d=0,380; 0,270; 0,251$ нм) підтверджується зондовим аналізом (рис. 4 г, е). Поряд із карбонатвмісним етрингітом фіксується незначна кількість скоутиту $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{18}\cdot2\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CaCO}_3$ ($d=0,337; 0,282; 0,257; 0,223$ нм). Синтез зазначених новоутворень також підтверджується відсутністю на рентгенограмах характерних піків, притаманних карбонату кальцію ($d=0,304; 0,250; 0,228; 0,209; 0,192; 0,187; 0,160$ нм). Також у продуктах тверднення в'яжучих композицій можливе утворення гідрогранатів типу $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot1,6\text{SiO}_2\cdot2,8\text{H}_2\text{O}$ ($d=0,314; 0,270; 0,233; 0,197; 0,167; 0,161$ нм). Наявність останніх підтверджується результатами зондового мікроаналізу (рис. 6 б, г) та пояснює стабільні міцнісні характеристики отриманого штучного каменю у часі.

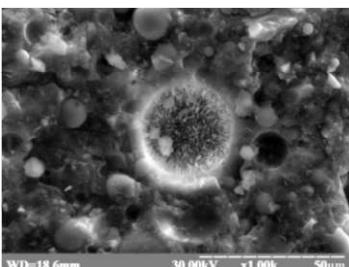
а)



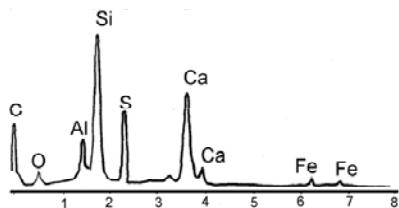
б)



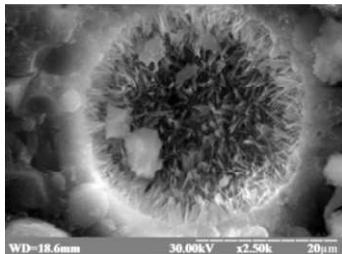
в)



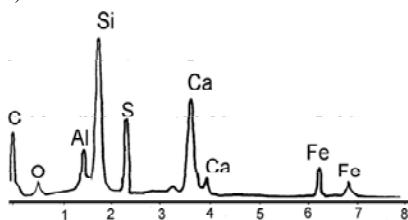
г)



д)



е)



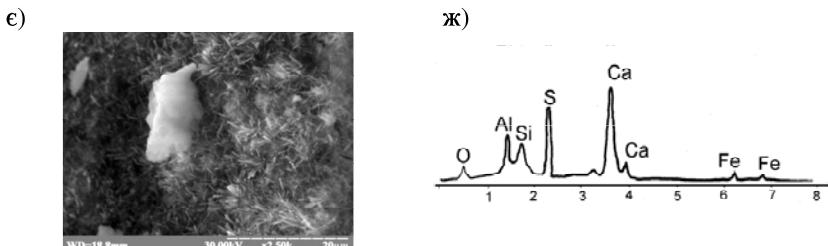


Рис.4. Фотографії поверхні сколу (а, в, д, є) та зондовий аналіз (б, г, е, ж) штучного каменю на основі зоцементних композицій, модифікованих добавкою сульфатно-карбонатного складу (а, б) та мікрокремнеземом (в, г).

Відсутність у складі продуктів гідратації таумаситу (навіть в композиції модифікованій мікрокремнеземом) можна пояснити відсутністю одного із основних факторів, необхідного для синтезу зазначененої сполуки, а саме вільного гідроксиду кальцію, що підтверджується результатами РФА, ДТА, електронної мікроскопії та зондового мікроаналізу (рис. 4).

На заключному етапі роботи було підібрано оптимальний склад будівельного розчину, на основі модифікованих зоцементних в'яжучих речовин, що відповідає складу сухих будівельних сумішей (ДСТУ П Б В.2.7-126:2011). Випробування проводили на зразках-балочках розміром 4x4x16 см. Зразки готували із суміші необхідної консистенції (осадка стандартного конуса 8...9 см).

Для покращення експлуатаційних властивостей будівельних розчинів вивчено вплив поліпропіленової фібри на кінетику нарощування міцності штучного каменю на основі зоцементної композиції, модифікованої органо-мінеральною добавкою, що містить карбонатну і сульфатну складові та пластифікатор полікарбоксилатного типу торгової марки «Sika». Встановлено, що у проектному віці максимальної міцності при стиску (27,0 МПа) та згині (5,1 МПа), досягають дисперсноармовані будівельні розчини, модифіковані фіброю у кількості 0,14 мас.% з довжиною волокон 12 мм, що забезпечує отримання зразків, пористість яких не перевищує 5%, а водопоглинання – 4 мас.%.

Довговічність розроблених складів будівельних розчинів оцінено шляхом дослідження їх кінетики набору міцності, зносо-, морозо-, атмосферо- та корозійної стійкості. Встановлено, що введення сульфатно-карбонатної добавки до складу зоцементних систем сприяє більш рівномірному набору міцності будівельних розчинів на всіх етапах тверднення. Приріст міцності зразків модифікованого будівельного розчину становить: у віці 7 діб – 105,88%, у віці 28 діб – 141,17% та у віці 90 діб – 117,53%, (відносно бездобавочних зоцементних композицій) при цьому фактичні значення міцності при стиску становлять відповідно 8,05 МПа, 24,6 МПа та 33,5 МПа.

Розроблені будівельні розчини на основі модифікованих золовмісних в'яжучих речовин відрізняються більш щільною та однорідною структурою

штучного каменю, про що свідчить зниження показників стираності будівельних розчинів на основі модифікованих систем на 50% та на 54,8% для дисперсноармованого будівельного розчину порівняно з бездобавочними композиціями відповідно. Використання дисперсного армування дозволяє на 22,2% підвищити здатність розробленого матеріалу до стираності, тоді як його відсутність – лише на 13,8% порівняно із будівельними розчинами на основі портландцементу.

У процесі дослідження атмосферостійкості розроблених складів на основі модифікованих в'яжучих речовин встановлено стабільний приріст міцності на 13...15% після 350 циклів навперемінного зволоження та висушування зразків будівельного розчину, що свідчить про продовження процесів структуроутворення у штучному камені та дозволяє прогнозувати високі експлуатаційні властивості розроблених матеріалів.

Висновок: розроблено принципи композиційної побудови та вивчено фізико-хімічні закономірності отримання малоклінкерних золоцементних в'яжучих композицій, що містять у своєму складі до 60% золи-винесення, і за своїми будівельно-технологічними властивостями не поступаються бездобавочним портландцементам (тип I, II згідно ДСТУ Б.В.2.7-46:2010). Показано, що будівельні розчини на основі золоцементних в'яжучих речовин, модифікованих сульфатними та карбонатними добавками, відрізняються більш щільною та однорідною структурою штучного каменю, про що свідчить підвищення зносостійкості розроблених матеріалів на основі модифікованих систем на 20...25% порівняно з бездобавочними композиціями. Розроблено склади золоцементних композицій можуть бути отримані за технологією сухих будівельних сумішей, що дозволить вирішувати екологічні питання, пов'язані з утилізацією золи та зниженням викидів CO₂ в атмосферу. Запропонований підхід до проектування складу композиційних в'яжучих речовин дозволяє збільшити вміст золи у їхньому складі, що відкриває можливості створення низькоенергоємних, ресурсозберігаючих та екологічно безпечних технологій отримання композиційних матеріалів.

1. Кривенко П.В. Прогнозная оценка долговечности цементного камня // Строительные материалы и изделия. – 2003. – №5. – С. 13-15. 2 Будівельне матеріалознавство: Підручник за ред. П.В. Кривенка. – К.: ТОВ УВПК «ЕксоВ», 2004. 704 с. 3. Энергосберегающие и безотходные технологии получения вяжущих веществ / [Пашенко А.А., Мясников Е.А., Евстюн Ю.Р. и др.]. – К.: Выща школа, 1990. – 223 с.
4. 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, Germany, 2006. – Р. 1-0829-0836.
5. Пушкарьова К.К. Оптимізація лужних золомістких в'яжучих систем, отриманих з використанням зол, що містять підвищенну кількість невипалених вуглецевих частинок: матеріали 45 міжнарод. семінара МОК-45 [«Компьютерное мате-риаловедение и обеспечение качества»], (Одеса, 2006 р.) / К.К. Пушкарьова, В.І. Гоц, О.А. Гончар. – Одеса: Астропрінт, 2006. – С. 72-74.