

## ХІМІЧНА АКТИВАЦІЯ ЗОЛИ-ВИНОС ДЛЯ ЦЕМЕНТНО-ЗОЛЬНИХ КОМПОЗИЦІЙ

**Канд. техн. наук, проф. Сердюк В. Р., Борецький О. Й., Амер Номан.**

Енергетична криза в Україні паралізувала цілі галузі народного господарства. У значній мірі це відноситься і до будівельної промисловості. Різке падіння обсягів капітального будівництва обумовлено високою енергоємністю будівельних матеріалів та виробів, а відповідно, їх високою і постійно зростаючою собівартістю. За даними Центру економічних досліджень при Кабінеті Міністрів України в 1995 році затрати на енергоресурси при виробництві будівельних матеріалів склали майже половину їх собівартості.

Із збільшенням частки індивідуального будівництва зростає необхідність у дешевих низькомарочних матеріалах. Зниження собівартості будівельних матеріалів та виробів можливе за рахунок використання безклінкерних або малоклінкерних в'язучих на основі відходів і побічних продуктів промисловості. На виробництво будівельних матеріалів з використанням техногенної сировини витрачається в 3–4 рази менше електроенергії, а собівартість таких матеріалів і виробів у 5–10 разів менша від традиційних [1].

Особливої уваги для будівельної індустрії заслуговують відходи паливно-енергетичної промисловості, такі як шлаки і золи.

Золи теплових електростанцій — це дешеве і практично невичерпне джерело сировини, яку доцільно використовувати у виробництві будівельних матеріалів. Слід відмітити, що за кордоном золи набули широкого використання. Так, наприклад, обсяг використання зол у будівництві від їх загального виходу складає: в Англії — 45,2 %, Франції — 48,5 %, у Німеччині — 64,5 %, у Польщі 30,1 % [2] і цей показник зростає з кожним роком.

У залежності від виду вугілля та способу його спалювання золи розділяють на кислі і основні. Хімічний склад зол від згоряння вугілля, навіть одного і того ж родовища, значно коливається. У табл. 1 показано приблизний хімічний склад кислих і основних зол, а також золи Ладижинської ТЕС (відноситься до кислих) і втрати їх при прожарюванні [3, 4].

Таблиця 1

Хімічний склад зол

Золи	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	В.П.П.
Кислі	33-65	12-39	7,0-28	0,3-12	0,2-3,0	0,2-5,0	0,1-1,5	0,2-2,2	0,2-2,2
Ладижинської ТЕС	52Д	23,1	15,6	3,16	1,08	0,4	1,2	0,57	0,7
Основні	19-55	3-11	3,5-16	20-60	2-6,5	0,2-6,0	0,2-4,0	0,9-10	0,2-5,0 л

Мінералогічний склад кислих зол кам'яного і бурого вугілля, антрациту і торфу більшості родовищ характеризується наявністю метакаоліну, різних модифікацій кремнезему, глинозему, муліту і деяких інших сполук. Ці золи не містять вільного СаО, а загальна кількість його в сполуках не більше 10–12 %.

Основні золи, крім вище згаданих компонентів, містять силікати і алюмінати кальцію. Загальна кількість СаО становить 20–60 %, у тому числі до 15 %, а деколи і більше, вільного СаО. Сукупність неорганічної фази золи слід розглядати як поєднання скловидних (до 85–92 %) та кристалічних компонентів.

На даний час золи широко використовуються у виробництві цементу, пористих наповнювачів, ніздрюватого бетону, будівельної кераміки та інших будівельних матеріалів та виробів. Найраціональніше використовувати золи в якості активної мінеральної добавки [АКМ] при виробництві безклінкерних або малоклінкерних в'язучих матеріалів.

Використання золи в якості активної мінеральної добавки обумовлено її здатністю вступати у взаємодію з Са(ОН)<sup>2</sup> і утворювати водостійкі гідросилікати і гідроалюмінати кальцію. Так, у випадку заміни частки цементу золою, за рахунок реакції між Са(ОН)<sup>2</sup> і компонентами золи, перш за все з 8Ю<sub>2</sub> і Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ступінь гідратації цементу збільшується. У термограмах цементно-зольного каменю відсутній ендотермічний ефект Са(ОН)<sup>2</sup>. Чіткіше виражені екзотермічні ефекти при температурі 905...930 °С і 980...990 °С, що пояснюється інтенсивними реакціями перекристалізації гідросилікатів кальцію і утворення нових фаз [3]. Це підтверджують рентгенівський і електронномікроскопічний аналізи. Введення золи в якості АКМ зменшує теплоту гідратації і об'ємні деформації, підвищує сульфатостійкість цементних композицій [5].

Пуцолановий характер зол у композиційних матеріалах проявляється у пізніших строках твердіння. До трьох діб зола поводить себе як інертна добавка, після семи діб проявляється

пуцолановий ефект, який з часом відіграє все більшу роль [3]. Дослідження показують, що у віці 7 і 28 діб міцність на стиск і згин зразків із зольних цементів нижча міцності контрольних. У початковий період твердіння через малу реакційну здатність, зола в незначній мірі приймає участь у гідратаційних процесах і тільки в пізніші строки, коли досягається кородування скловидних поверхонь, спостерігається вирівнювання міцностей зразків.

Для збільшення швидкості і ступені взаємодії активних компонентів золи з  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  необхідне руйнування або, як мінімум, порушення скловидної оболонки зольних частинок. У більшості випадків на практиці використовують механічне руйнування скловидних оболонок золи за допомогою додаткового розмелювання у млинах різних типів. Результати випробувань [5] показують, що збільшення тонкості помолу (табл.2) приводить до значного збільшення активності золи і практично не впливає на консистенцію розчину.

Таблиця 2

АКТИВНІСТЬ ЗОЛИ ВІД ТОНКОСТІ ПОМОЛУ

Цементні розчини	Розплив конуса, мм	Границя міцності на згин, МПа/%, через				Границя міцності на стиск, МПа/%, через			
		7	28	3	6	7	28	3	6
		діб	діб	місяці	місяців	діб	діб	місяці	місяців
На чистому портландцементі	122	4,29 100	5,59 100	6,17 100	6,19 100	23,0 100	36,0 100	41,1 100	48,3 100
На цементі з добавкою 30 % золи з $S_{\text{пит}} = 2410 \text{ см}^2/\text{г}$	116	3,56 83	4,80 86	6,08 99	6,57 108	16,5 72	27,8 77	40,2 98	44,7 93
На цементі з добавкою 30 % золи з $S_{\text{пит}} = 6450 \text{ см}^2/\text{г}$	116	3,40 79	5,33 95	7,18 116	7,19 118	18,5 80	32,0 89	47,8 116	51,7 107
На цементі з добавкою 30 % золи з $S_{\text{пит}} = 10500 \text{ см}^2/\text{г}$	115	3,50 82"	5,70 102	6,65 108	7,42 122	20,3 88	35,1 98	47,8 116	52,8 109

Як видно із табл. 2 цементні розчини з добавкою 30 % золи, розмеленої до  $10500 \text{ см}^2/\text{г}$ , вже у віці 28 діб мають міцність, приблизно рівну відповідним показникам для розчину із чистого цементу. У віці 3 і 6 місяців цементні розчини з добавкою золи, розмеленої до  $6450 \text{ см}^2/\text{г}$ , мають міцності, які значно перевищують відповідні показники контрольних зразків. Однак, збільшення тонкості помолу зольної складової пов'язано із значними енергозатратами і великою трудомісткістю. Так, витрати електроенергії для збільшення питомої поверхні золи з  $1500\text{—}2000 \text{ см}^2/\text{г}$  до  $4000\text{—}5500 \text{ см}^2/\text{г}$  майже рівні витратам на розмелювання цементного клінкеру до тієї ж тонкості помолу [6].

У ВДТУ проводяться роботи на зниження енергозатрат при виробництві будівельних матеріалів та виробів з використанням зол. Запропоновано активацію золи-винос проводити за рахунок хімічного руйнування скловидних поверхонь. Як активатор доцільно використовувати водні розчини неорганічних кислот. Поверхня скловидних частинок золи при взаємодії з кислотами руйнується і вивільняються хімічно-активні компоненти, перш за все  $\text{Al}^{2+}$  і  $\text{SiO}_2$ . При цьому усувається дія залишків невігорілих частинок, які негативно впливають на характеристики цементнозольних в'язучих.

Найефективнішим активатором, у порівнянні з іншими кислотними розчинами, є розчини сірчаної кислоти. Це обумовлюється тим, що одночасно з руйнуванням скловидних поверхонь утворюються сульфати лужних металів, оксиди яких у невеликій кількості містяться у золі. Таким чином, використання розчинів сірчаної кислоти як хімічного активатора, супроводжується подвійним ефектом: руйнування скловидних оболонок і утворення сульфатів лужних металів, які являються прискорювачами твердіння цементного каменю.

З метою виявлення ефективності хімічної активації золи нами були проведені випробування цементних розчинів, де частина цементу замінювалась золою Ладжинської ТЕС. Дослідження проводились при двох дозуваннях золи: 15 і 30 % від маси в'язучого. При цьому золу попередньо обробляли розчинами сірчаної кислоти різних концентрацій. Для контрольного зразка використовували золу оброблену чистою водою. Розчини готували при співвідношенні в'язуче:пісок — 1:3 і В/Т = 0,15. Перемішування суміші проводилось у лабораторному змішувачі, після чого готувались зразки-балочки  $4 \times 4 \times 16 \text{ см}$ . Заформовані зразки попередньо витримувались на протязі 12 годин, потім пропарювались в режимі  $6 + 6 + 4$  при температурі  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ . Після пропарювання зразки випробовувались на міцність відповідно до стандартних методик [7].

Аналіз проведених випробувань (рис. 1, 2) показує, що попередня обробка золи водним розчином сірчаної кислоти значно підвищує її активність. Витрати кислоти на руйнування поверхні скловидних частинок підтверджуються підвищенням рН—фактору зольно-водної

суспензії (рис. 3).

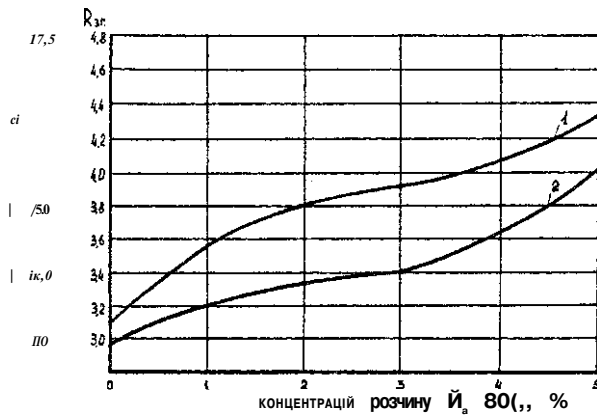


Рис. 1. Залежність міцності цементно-зольних зразків від концентрації сірчаної кислоти при 15 % золи: 1 — міцність на стиск; 2 — міцність на згин.

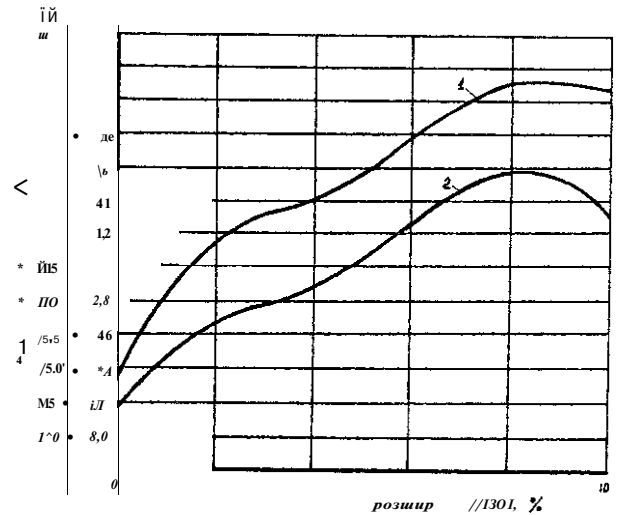


Рис. 2. Залежність міцності цементно-зольних зразків від концентрації сірчаної кислоти при 30 % золи: 1 — міцність на стиск; 2 — міцність на згин.

Зразки з добавкою 15 % золи оброблені 1 % розчином сірчаної кислоти мають міцність на 10 % більше в порівнянні з контрольним. При збільшенні концентрації кислотного розчину до 5 % — міцність зразків на стиск і згин збільшується, відповідно, на 20 і 30 %.

Границя міцності на стиск і згин цементних зразків з добавкою 30 % золи збільшується зі зростанням концентрації кислотного розчину. Так, при концентрації 10 % приріст міцності на стиск і згин складає відповідно 30 і 50 %.

При використанні хімічно активованої золи спостерігається зменшення пластичності цементно-зольних розчинів у порівнянні з використанням неактивованої золи. Це пояснюється тим, що при хімічній активації проходить руйнування скловидних поверхонь і зникає пластифікуюча дія золи.

Таким чином, як показують дослідження, міцність активованих цементно-зольних зразків зростає в порівнянні з контрольними зразками. Це пояснюється тим, що під дією кислоти руйнуються скловидні покриття золи-вінос і вивільнюються хімічно активні компоненти. Кремнезем зольної складової зв'язує вільне  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в гідросилікати кальцію, які є носіями міцності цементного каменю. Хімічна активація зольної складової в'язучого є менш енерго- і трудомістким процесом, ніж механічна активація.

Для хімічної активації золи найдоцільніше використовувати не розчини технічних кислот, а побічні продукти хімічної промисловості, які містять у собі залишки вільних кислот.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Мусін В. Г. Промислові відходи — у виробництво будівельних матеріалів // Будівельні матеріали і конструкції. — 1995. - № 1. - С. 14-15.
2. Иванов И. А. Легкие бетоны с применением зол электростанций. — М.: Стройиздат, 1986. — С. 7.
3. Бабачев Г. Н. Золи и шлаки в производстве строительных материалов. — К.: Будивельник, 1987. — 133 с.
4. Майх Миахер. Разработка и исследование ячеистых и плотных бетонов на основе модифицированных фосфогипсов: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. — Винница. — В. БІТУ. — 16 с.
5. Гольштейн П.Я., Штейерт Н.П. Использование топливных зол и шлаков в производстве цемента. — Л.: Стройиздат, 1977. — 150 с.
6. Гладких К. В. Изделия из ячеистых бетонов на основе шлаков и зол. — М.: Стройиздат, 1976. — С. 33.
7. ГОСТ 5802—89. Растворы. Метода испытаний на прочность.

Кафедра економіки та управління будівництвом

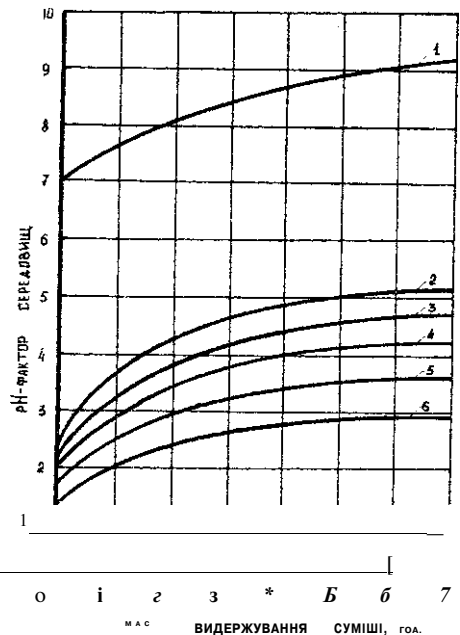


Рис. 3. Зміна рН середовища зольно-водної суспензії для таких концентрацій розчину сірчаної кислоти: 1 - 0%; 2 - 1%; 3 - 2%; 4 - 3%; 5 - 4%; 6 - 5 %.