

## МІКРОСТРУКТУРА ЗОЛОЦЕМЕНТНОГО В'ЯЖУЧОГО З ХІМІЧНО АКТИВОВАНОЮ ЗОЛЬНОЮ СКЛАДОВОЮ

*Описані результати дослідження впливу хімічної активації золи-винос на фізико-механічні властивості, мікроструктуру і фазовий склад новоутворень цементнозольних композицій.*

### Вступ

Актуальність наукових досліджень процесу новоутворень композиційних матеріалів з використанням відходів виробництв зумовлена як фундаментальним, так і прикладним характером цієї проблеми. Використання відходів виробництв в технології будівельних матеріалів одночасно вирішує і екологічні проблеми.

Найперспективнішими для утилізації у виробництві будівельних матеріалів, з точки зору мінералогічного та хімічного складів, є відходи теплоенергетичної галузі, які представлені золами та шлаками ТЕС. Ці відходи широко використовуються для виробництва в'язучих систем різного типу, таких як пуцоланові цементи, золосульфатомісткі [1] і гіпсоцементнозольні в'язучі речовини [2], шлакопортландцементи, шлаколужні та зололужні цементи [3—4].

Враховуючи те, що частинки золи мають правильну сферичну форму, бетонна суміш з цією добавкою отримує додатковий пластифікувальний ефект, що покращує укладальність сумішей. Використання золи теплоелектростанцій було відомо ще на початку 30 років ХХ ст. На сьогоднішній день їх широко використовують у виробництві цементу, для виготовлення пористих заповнювачів, щільних та ніздрюватих бетонів. Таким чином золи і шлаки теплових електростанцій є дешевим і відновлюваним джерелом сировини, яку використовують у виробництві будівельних матеріалів.

Однією із першопричин виробництв безвипалювальних малоклінкерних в'язучих є те, що багато природних чи штучних мінеральних добавок, у тому числі і золи, які містять оксиди кремнезему та глинозему, можуть активуватися з невеликими добавками СаО або цементу і вступати у взаємодію з Са(ОН)<sub>2</sub>, забезпечуючи створення водостійких новоутворень. Активність мінеральних добавок визначається кількістю Са(ОН)<sub>2</sub>, що поглинається із насиченого розчину. Гідралічна активність різноманітних металургійних шлаків і золи-виносу залежить від їх хімічного складу та дисперсності. Під терміном «зола-винос» в науково-технічній літературі розуміють ту частину золи, яка затримується фільтрами на виході продуктів згорання вугілля в атмосферу.

Метою роботи є дослідження впливу хімічної активації золи-виносу на мікроструктуру і мінералофазовий склад композиційних матеріалів, отриманих на золоцементному в'язучому.

### Аналіз результатів експериментальних досліджень

Для виготовлення штучних стінових матеріалів на золоцементному в'язучому в якості активної добавки в дослідженнях використовувалася зола-винос Ладижинської ДРЕС. Її активація здійснювалася кислотними розчинами, отриманими в результаті відмивання фосфогіпсу ДВО Хімпром» (рис. 1).

Характерною особливістю золи-виносу є високий вміст в її складі активних компонентів глинозему і кремнезему. Для збільшення швидкості і ступеня взаємодії активних компонентів золи-виносу з Са(ОН)<sub>2</sub> необхідне механічне або хімічне руйнування або, як мінімум, пошкодження склоподібної оболонки зольних частинок [5—6].

Показники хімічної руйнації поверхні частинок золи-виносу водними витяжками кислот визнача-

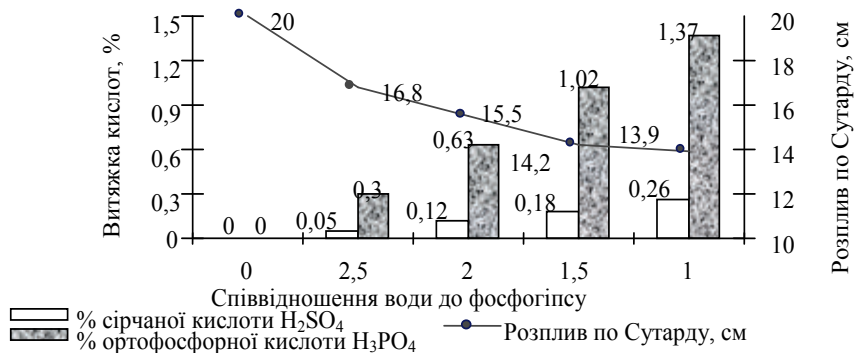


Рис. 1. Вплив кислих розчинів із фосфогіпсу на рухомість композицій

лися за рухливістю воднозольних сумішей по розпливу методом циліндра Суттарда. За результатами проведених досліджень, зображених на рис. 1, простежується, що розплив, зольних сумішей з додаванням водних витяжок кислот отриманих під час відмивання фосфогіпсу у співвідношенні води до фосфогіпсу один до одного з вмістом кислот сірчаної 0,26 % і ортофосфорної 1,37 %, складає 13,8 см проти 20 см контрольної суміші. Зміна розпливу суміші золи, активованої водними витяжками кислот із фосфогіпсу, за інших рівних умов, підтверджує руйнування склоподібної оболонки золи, що проявляється у зменшенні текучості суспензії.

З метою дослідження мікроструктури і мінерально-фазового складу зразків виготовлених на основі золоцементних в'язучих були проведені мінерало-петрографічні дослідження проб зразків виготовлених з використанням золоцементного в'язучого і кварцевого піску. Склади зразків і їх фізико-механічні властивості подані в табл. 1. Хімічна активація зольної складової забезпечує зростання міцності зразків.

Таблиця 1

Склад і фізико-механічні властивості зразків

Склад розчинів	Склад в'язучого	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$R_{зг}$ , МПа	$R_{ст}$ , МПа
зразок А (В : П = 3:1)	портландцемент М-400 Кам'янець-Подільського цементного заводу – 70 %; ЗВ Ладижинської ДРЕС – 30 %	2050	3,4	14,3
зразок Б (В : П = 3:1)	аналогічний зразку А, але ЗВ хімічноактивована кислотами розчинами отриманими після відмивання фосфогіпсу	1980	5,0	15,2
зразок С (В : П = 3:1)	аналогічний зразку А, ЗВ хімічноактивована 0,5 % кислотним розчином ортофосфорної кислоти (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	1990	3,6	13,9

Примітка: В — в'язучий матеріал; П — пісок; ЗВ — зола-винос;  $\rho$  — густина;  $R_{зг}$  — міцність на згинання;  $R_{ст}$  — міцність на стискання.

Результати мікроскопічних досліджень (рис. 2) свідчать, що мікроструктура золоцементного матеріалу відносно компактна і рівнопориста, спостерігаються в переважній більшості розподілені, замкнуті пори, округлої неправильної форми з середнім розміром від 0,038 до 0,76 мм по витягнутості (зразок А). На мікрофотографіях спостерігаються ділянки структури отриманого матеріалу, які мають дірчасту структуру з з'єднувальними порами і замкнутою мікроструктурою. Цементувальна маса затверділого в'язучого має, як правило, кристалографічну мікроструктуру, в цій масі зустрічається значна кількість обломків клінкеру і його окремі мінерали (аліт — C<sub>3</sub>S, беліт — C<sub>2</sub>S, чотирикальційовий алюмоферит — C<sub>4</sub>AF).

Компоненти золи-виносу представлені в основному кульками ізотропного скла безбарвні або буроватого кольору, з середнім розміром від 0,0076...0,076 мм в діаметрі. Зустрічаються уламки скла, кутасто-неправильної форми, з розміром від 0,015...0,08 мм по витягнутості і тонкодисперсних скупчень чорного кольору ймовірно органічної речовини. Деякі кульки скла мають дрібні округлі пори. В зоні контакту кульок та уламків скла спостерігається в основному різка поверхня розділу. Адгезія між зернами заповнювача достатньо різноманітна. Частіше всього простежується чітка поверхня розподілу, інколи з механічно- і хімічно-корозійним контактом, особливо з мілкішими зернами кварцу.

Зразок Б і С відрізняється від зразка А компактнішою, однорідною мікроструктурою. Пори, найчастіше замкнуті, іноді частково кольматовані гідратними новоутвореннями. Зменшується

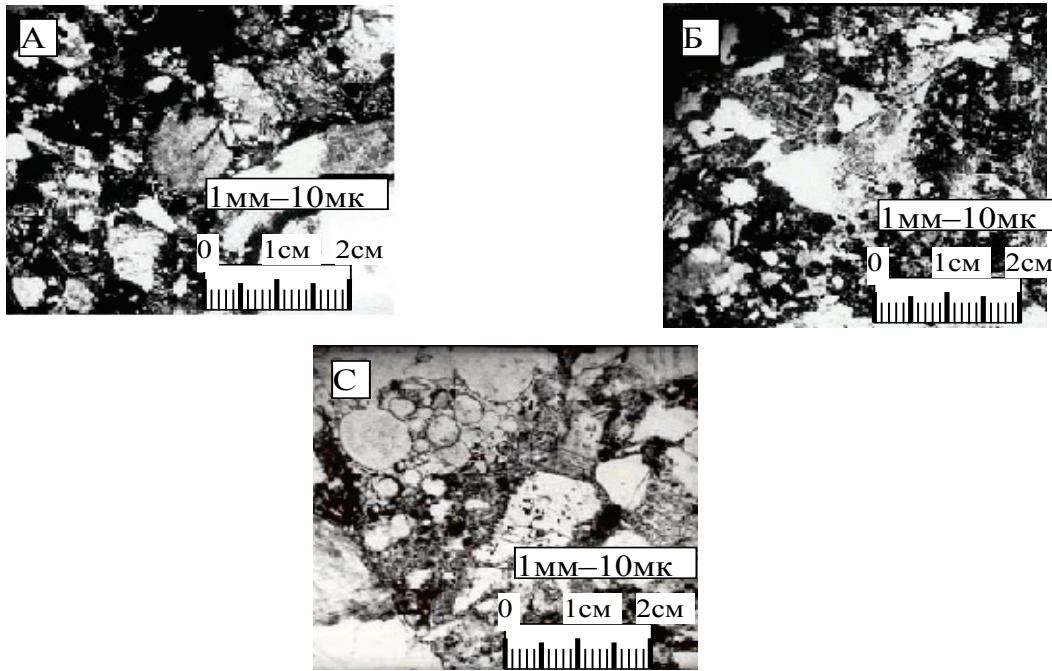


Рис. 2. Мікроструктура зразків (збільшена в 100 разів):

- А – звичайна зола-винос; Б – хімічно активована зола-винос витяжкою кислот із фосфогіпсу;
- С – хімічно активована зола-винос ортофосфорною кислотою

кількість і протяжність мікротріщин і пор. Мікроструктура компактна, інколи простежуються з'єднувальні пори. Адгезійний шар між зв'язувальними речовинами і зернами заповнювача (особливо мілкими) в основному механічно- і хімічно корозостійкий. Навколо крупніших зерен кварцу

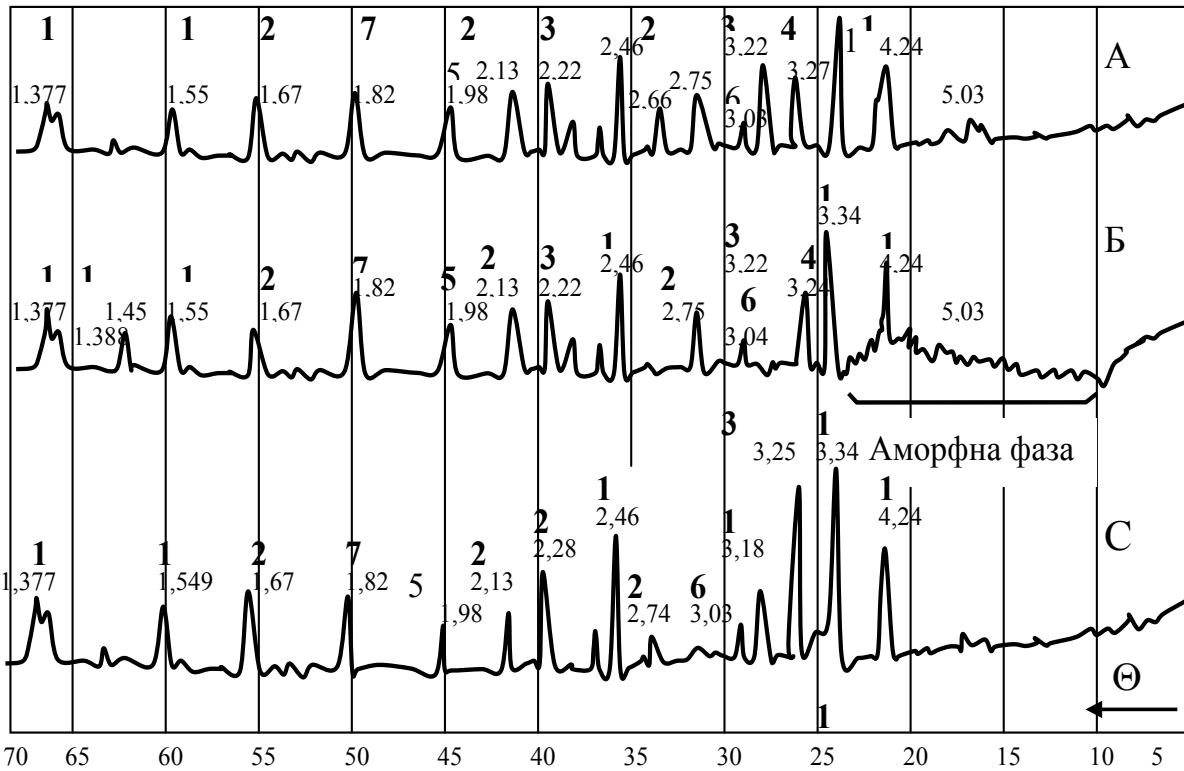


Рис. 3. Рентгенограма зразків А, Б, С: 1 – кварц; 2 –  $Ca_3Si$ ; 3 –  $Ca_2Si$ ; 4 –  $Ca_4AlFe$ ; 5 –  $Ca(OH)_2$ ; 6 –  $CaCO_3$ ; 7 –  $CaSiH$  (11)

спостерігається різка поверхня розділу із зв'язувальними, а інколи тонкі мікротріщини.

Як показали дані рентенофазового аналізу (РФА), особливої зміни в мінералофазовому складі зразків не зафіксовано (рис. 3). РФА вказує на наявність таких мінеральнофазових новоутворень: кварцу ( $\text{SiO}_2$ ) — міжповерхневих відстаней —  $d/n = 4,24; 3,34; 2,46; 1,55; 1,388; 1,377 \text{ \AA}$ ; три-кальцієвого силікату-аліту ( $\text{Ca}_3\text{Si}$ ) з  $d/n = 2,75; 2,28; 2,13; 1,67 \text{ \AA}$ ; дво-кальцієвого силікату-беліту ( $\text{Ca}_2\text{Si}$ ) з  $d/n = 3,7; 3,24; 3,22; 2,22 \text{ \AA}$ ; чотири-кальцієвого алюмофериту з ( $\text{Ca}_4\text{AlFe}$ )  $d/n = 7,6; 3,27; 3,18; 2,06 \text{ \AA}$ ; гідроксиду кальцію  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  з  $d/n = 2,66; 1,98; 1,63 \text{ \AA}$ ; карбонату кальцію —  $\text{CaCO}_3$  з  $d/n = 3,03 \text{ \AA}$ ; гідросилікату кальцію типу  $\text{CaSiH}(11)$ .

Потрібно зауважити, що в зразках, з добавкою розчинів кислот після відмивання фосфогіпсу особливо в зразках Б і С спостерігається збільшення дифракційного максимуму з  $d/n = 1,82 \text{ \AA}$ , а для зразка Б ще з  $d/n = 1,45 \text{ \AA}$ , що вказує на збільшення кількості низькоосновного гідросилікатного гелю, який є основним носієм міцності отриманого матеріалу. В зразку Б спостерігається ще підйом рентенограми в інтервалі кутів  $\Theta = 12 \div 26^\circ$ , які свідчать про наявність аморфної фази. Відсутні на рентенограмах піки з  $d/n = 2,66 \text{ \AA}$  (крім зразка А), вказують на те, що  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  інтенсивніше вступає у взаємодію з  $\text{SiO}_2$  скла, утворюючи гідросилікати кальцію.

### Висновки

Фізико-механічні властивості будівельних матеріалів і виробів залежать від мінералогічного складу вихідних компонентів і є функцією властивостей в'язучого, заповнювача і адгезійного шару між ними, характер яких визначається процесами, що відбуваються під час виготовлення, зберігання і експлуатації матеріалів.

Кислі розчини отримані під час відмивання фосфогіпсу, впливають на рухливість водозольної суміші, забезпечують руйнування склоподібної оболонки золи-виносу і тим самим забезпечують зростання гідравлічної активності зольної складової зольноцементного в'язучого.

Проведені дослідження з використанням методу електронної мікроскопії та РФА дають можливість стверджувати про позитивний вплив хімічної активації зольної складової мінерального в'язучого на мікроструктуру цементного каменю.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Малинина Л. А., Щєбликина Т. П., Ганжара И. В., Даужанов Н. Т. Малоклинкерное гидравлическое отходоёмкое вяжущее для малоэтажного строительства // Строительные материалы, 1995. — № 1. — С. 14 — 17.
2. Гасан Ю. Г., Казанский В. М., Кучерова Г. В. Эффективность применения зол ТЭС в изделиях на основе гип-совых вяжущих // Комплексное использование минерального сырья и попутных продуктов при производстве строительных материалов. — Киев: КИСИ, 1991. — С. 125 — 132.
3. Кривенко П. В. Лужні цементи: термінологія, класифікація, галузі застосування // Будівельні матеріали і конструкції, 1995. — № 1. — С. 23 — 24.
4. Глуховский В. Д. Избранные труды. — К.: Будівельник, 1992. — 208 с.
5. Сердюк В. Р., Борецький О. Й., Амер Номан, Хімічна активація золи-виносу для цементно-зольних композицій // Вісник ВПІ, 1997. — № 1. — С. 23 — 29.
6. Сердюк В. Р., Боднар П. С. Математичне моделювання і оптимізація складу малоклінкерних в'язучих // Вісник ВПІ, 2000. — № 4. — С. 20 — 23.

Рекомендована кафедрою менеджменту організацій, охорони праці та безпеки життєдіяльності

Надійшла до редакції 2.07.02.  
Рекомендована до друку 15.10.04.

**Боднар Павло Степанович** — асистент кафедри менеджменту організацій.

Вінницький національний технічний університет