

ЗОЛОЦЕМЕНТНЕ В'ЯЖУЧЕ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ НІЗДРЮВАТИХ БЕТОНІВ

В. Р. Сердюк, М. С. Лемешев, О. В. Христин

Обґрунтовано актуальність запровадження ресурсозберігаючих технологій на підприємствах виготовлення будівельних матеріалів та виробів. Використання хімічно активованої золи-виносу у складі золоцементного в'язучого дозволяє скоротити витрати портландцементу на 30 % і отримати при цьому приріст міцності до 15 %. Передбачається, що застосування отриманого комплексного в'язучого у складі ніздрюватого бетону сприятиме зменшенню просадкових деформацій сформованого масиву і забезпечить зростання величини коефіцієнта конструктивної якості будівельних виробів з поризованою структурою.

Обосновано актуальность внедрения ресурсосберегающих технологий на предприятиях отрасли строительных материалов и изделий. Использование химически активированной золы-уноса в составе зооцементного вяжущего позволяет сократить на 30 % расход портландцемента и получить при этом прирост прочности до 15 %. Предполагается, что использование комплексного вяжущего в составе ячеистого бетона будет способствовать уменьшению осадочных деформаций сформированного массива и обеспечит возрастание величины коэффициента конструктивного качества строительных изделий с поризованной структурой.

The necessity of employing resources saving technologies at building materials and products plants has been grounded. The use of chemically active fly ash in the content of ash cement binding allows to reduce the consumptions of Portland cement to 30 % and to reach strength increase to 15 %/ It is foreseen that the use of complex binder obtained in content with porous concrete will facilities the reduce of formed mass deformations and provide the increase of construction quality efficiency of porous structure products.

Вступ

В сучасних економічних умовах однією із головних задач, які поставлені перед вітчизняною виробничою базою будівництва, є створення нових ефективних будівельних матеріалів, поліпшення їх якісних і теплофізичних характеристик та розширення номенклатури. Майбутні перспективи розвитку підприємств промисловості будівельних матеріалів знаходяться на стадії корінної переоцінки у зв'язку з гострим дефіцитом енергетичних ресурсів. Для вирішення проблем щодо зниження собівартості кінцевої продукції будівництва і скорочення витрат сировини, паливно-енергетичних і інших ресурсів, особлива роль відводиться розширенню використання промислових відходів. Із цим ресурсним джерелом, як підтверджують проведені теоретичні дослідження і прогнози розробки, пов'язані значні резерви із підйому виробництва і його подальшій інтенсифікації.

Постановка задач досліджень і шляхи їх вирішення

Головним завданням науковців і виробників в наш час має бути розробка і впровадження нових прогресивних та економічних технологій із виробництва ефективних будівельних матеріалів з використанням з відходів промисловості (золи-виносу, дисперсні металеві шлами, фосфогіпси, кислі стоки хімічних виробництв) та місцевої сировини. На перший план виходить також розробка шляхів вирішення проблем забруднення навколишнього середовища багатотоннажними відходами теплоенергетики - золами-виносу ТЕС та екологічно небезпечними відходами хімічної промисловості, які і дотепер зберігаються у відвалах.

Комплексному рішенню проблеми економічності та екологічності будівельних виробів та споруд сприяє розробка нових композиційних в'язучих та бетонів на їх основі, які б задовольняли основні будівельні вимоги: достатню міцність, підвищену водостійкість та вологонепроникність, морозостійкість тощо.

Досить широке застосування в будівельній практиці сьогодні знаходять легкі та ніздрюваті

бетони, особливістю яких є можливість значно зменшити масу елементів будівель та споруд, скоротити витрату основних будівельних матеріалів, знизити енергоємність та вартість будівництва, скоротити енергоексплуатаційні витрати завершених об'єктів.

Сучасні технології виробництва ніздрюватих бетонів використовують два основних способи створення пористої структури матеріалу – змішування водяної суспензії розчинних мас з піною (пінобетони) або введення в суспензію газоутворюючих добавок (газобетони). У вітчизняній та закордонній практиці відомий ряд способів виготовлення газобетону [1,2,3]. Спосіб одержання газобетону з використанням алюмінієвої пудри і гідроксиду кальцію одержав найбільш широке поширення [3].

Завдання приросту міцності стінових виробів з ніздрюватих бетонів може вирішуватись ефективними традиційними технологічними прийомами - за рахунок використання комплексних хімічних і активних мінеральних добавок. І якщо використання у складі сировинних сумішей активних природних мінеральних добавок потребують додаткових затрат на їх виробництво, то 12 теплових електричних станцій, які експлуатуються в Україні щорічно направляють у відвали біля 10 млн. т золошлакових відходів. Питома вага використання такої сировини техногенного походження вітчизняними підприємствами будівельних матеріалів у 5-8 раз менша, ніж у зарубіжних країнах.

Структура та склад золи-виносу залежить від цілого комплексу одночасно діючих факторів: морфологічних властивостей спалювання палива, тонкості помелу в процесі його підготовки, зольності палива, хімічного складу мінеральної частини палива; температури у зоні горіння; часу перебування частин в зоні горіння та ін. Також характерною особливістю золи-виносу, що утворились від спалювання вугілля в пиловидному стані є гладка сплавлена скловидна поверхня та приблизно правильна сферична форма частинок. Саме через таку форму частинок зола підвищує пластичність суміші і використовується в технології цементних бетонів.

Зола-винос – це тонкодисперсний матеріал, який складається, як правило із частинок розмірами від частки мікрона до 0,14 мм., також вони можуть вміщувати в своєму складі деяку кількість частин і агрегатів крупніших 0,14 мм. Густина золи-виносу від спалювання різних видів палива коливається в межах від 1800 до 2400 кг/м³, середня густина частинок у різних пробах коливається від 2140 до 2200 кг/м³; середня пористість золи складає 4,8-7,4 %; насипна густина – від 600 до 1100 кг/м³. Основним компонентом золи-виносу є скловидна алюмосилікатна фаза, яка вміщує 40-65 % всієї маси, її частинки мають кулеподібну форму з розмірами до 100 мкм.

В основу проведених нами досліджень покладено гіпотезу щодо доцільності хімічної активації золи-виносу кислотами, що містяться у складі водного розчину, отриманого відмиванням фосфогіпсу. У залежності від хімічного складу золи-виносу її можна розглядати як аналог доменного шлаку, частки якого покриті склоподібною плівкою. Цементні розчини з добавкою 30 % золи, розмеленої до питомої поверхні 10500 см²/г, у віці 28 діб мали міцність, приблизно рівну відповідним показникам розчину з добавкою цементу. Продукти взаємодії золи і кислот: (Al₂(SO₄)₃)₂FeSO₄, (Ca, Mg)SO₄, Fe₂(SO₄)₃, (K₂, Na₂)SO₄ і інші є інтенсифікаторами гідратації мінерального в'язучого. Руйнування скловидної оболонки золи-виносу забезпечує більшу її реакційну спроможність

При всіх інших рівних умовах попередня обробка золи-виносу розчином сірчаної кислоти забезпечує приріст міцності золоцементних зразків. Зразки з добавкою 15 % золи-виносу, обробленої 1 % розчином кислоти, мали міцність на 10 % більшу, ніж контрольні. При збільшенні концентрації розчину кислоти до 5 % міцність на стиск і згин збільшувалась відповідно на 20 і 30 %.

Основні роботи із використання фосфогіпсів для отримання гіпсових в'язучих ведуться в трьох напрямках:

- гідратація до гіпсу і отримання якісної сировини для виробництва автоклавованих і опалених в'язучих.
- активація із сушкою і отримання гіпсових в'язучих або використання в вологому стані для виготовлення виробів, або гранул і брикетів для цементної промисловості.
- виполювання до отримання ангідриду веденням активаторів твердіння і інших добавок.

Гідратацію фосфопівгідрату (до гіпсу) можна проводити у вигляді суспензії або при його звичайній вологості. Гідратація в суспензії дозволяє отримати більш очищену сировину і відповідно в'язуче більш високої якості. Недолік такого способу - висока вологість отриманої

сировини, що має велике значення при її обробці опаленим способом.

Насипна густина фосфогіпсу – величина змінна і залежить від вологи, фракційного складу і ступеня ущільнення. Фосфогіпс є матеріалом, який сильно стискується. При його стисканні проходить зменшення пористості, витискання або переміщення вологи по його масі. Повна вологість фосфогіпсу складає приблизно 66 % (всі пори заповнені водою). Максимальна молекулярна вологість дорівнює 15-16 % і характеризується властивістю фосфогіпсу утримувати в собі вологу силами молекулярного зчеплення між частинами фосфогіпсу і води.

Низька гідратаційна активність фосфонапівгідрату сульфату кальцію пояснюється утворенням на поверхні кристалів пасивуючих плівок і зміною кристалохімічних характеристик напівгідрату в результаті наявності домішки. При розчиненні в великій кількості дистильованої води на місці кристалів фосфонапівгідрату залишається напівпрозора нерозчинна частина, яка повністю зберігає форму вихідного кристалу, хоч складає від 3,7 до 4,4 % від маси вихідного фосфогідрату. Ця частина є, напевно, каркасом (скелетом) вихідного кристалу, в якому розміщений напівгідрат сульфату кальцію. Хімічний склад нерозчинної частини фосфонапівгідрату різних підприємств: CaO-7,42-12,8%, SO₃-2.41-6.25%, F- 3.55-5.81 %, P₂O₅-14.49-21.18 %, P₂O₃-13,21-15,78 %, H₂O-9,76-16,07 %, залишку нерозчинного в соляній кислоті 6,66-17,7 %. В таблиці 1 наведено склад фосфогіпсів, які накопичені у відвалах в м. Вінниці.

Таблиця 1

Хімічний склад фосфогіпсів ПО "Хімпром" м. Вінниці

ОСНОВНІ СКЛАДОВІ	СЕРЕДНІЙ ВМІСТ, % ЗА МАСОЮ	
	фосфогіпсодигідрат	фосфогіпсонапівгідрат
Загальне P ₂ O ₅	0.5-1.5	1.2-1.5
Водорозчинні P ₂ O ₅	0.1-0.7	0.7-2.0
CaO	22-23	25-28
SO ₃	38-39	45-47
F	0.1-0.2	1.2-1.5
Na	-	0.9-1.0
Вода гігроскопічна	21-29	18-22
Вода кристалогідратна	19-21	5,5-6,5

Промивання фосфогіпсу водою дозволяє витіснити негативні водорозчинні домішки і таким шляхом отримати із фосфогіпсу сировину для виробництва в'язучого. Для цього потрібно, як мінімум чотири кратний по відношенню до фосфогіпсу об'єм води. Зливати промивні кислі води шкідливо для довкілля, а для того, щоб їх нейтралізувати і очистити з метою повторного використання потрібні великі витрати. Разом з цим існує думка, що розчинена у воді частина фосфонапівгідрату це не механічні домішки, а активні з'єднання, які в подальшому позитивно впливають на гідратацію в'язучих систем. Утворення каркаса пояснюється заміщенням в кристалічній решітці напівгідрату іонів Ca²⁺ і SO₄²⁻ на близькі за розмірами іони домішки (Sr²⁺ La³⁺ G³⁺ Pr³⁺ PO₄³⁻ SiO₃²⁻ і інші.).

Експериментальні дослідження серій зразків золоцементного в'язучого проводилися з дозуванням золи-виносу до 30% від маси портландцементу (табл. 2). При цьому золу попередньо обробляли кислотними розчинами, отриманими шляхом відмивання різних проб фосфогіпсів та приготовленими водними розчинами фосфорної і сірчаної кислоти. При відмиванні фосфогіпсу від кислот як дефлокулюючі добавок використовували відомі пластифікатори С-3 і Релаксол. Для контрольного зразка використовували золу-виносу, оброблену чистою водою. Розчин готували при співвідношенні в'язуче: заповнювач – 1:3 і середнє значення В/Т = 0,31. Для випробувань виготовлялись зразки-балочки 4×4×16 см, які після пропарювання і витримання протягом однієї доби випробовувались за стандартною методикою. Основні результати досліджень наведені в таблиці 2.

Результати експериментальних досліджень фізико-механічних властивостей розроблених зразків золоцементного в'язучого підтверджують доцільність висунутої наукової гіпотези щодо можливості розробки нової ресурсозберігаючої технології переробки техногенних відходів для

отримання будівельних матеріалів. Так, при зменшенні витрат портландцементу на 30 % нами отримано середнє значення приросту міцності, порівняно зі стандартним складом, 15-18 %.

Дані мікроскопічних досліджень свідчать про те, що обробка золи-виносу сірчаною кислотою приводить до «роз'їдання» – корозії поверхні кульок скла, збільшуючи їхню питому поверхню, а отже, і реакційну здатність, що призводить до збільшення продуктів гідратації (гідросилікатів кальцію) і покращання фізико-механічних (експлуатаційних) характеристик золоцементних композицій у порівнянні з аналогічними композиціями, у яких зола неактивована.

Таблиця 2

Компонентні склади і фізико-механічні властивості серій зразків

Компонентний склад сумішей	ρ , кг/м ³	$R_{зг}$, МПа	$R_{стг}$, МПа
Ц:П = 1:3 (стандартний)	2030	4,6	15,2
(0,7хЦ+0,3хЗВ):П = 1:3 (контрольний)	2050	3,4	14,3
(0,7хЦ+0,3хЗВ):П = 1:3 ЗВ - активована водними розчинами кислот без добавки	1980	5,8	17,2
(0,7хЦ+0,3хЗВ):П = 1:3 ЗВ - активована водними розчинами кислот з добавкою "С-3" - 0,25 %	2010	5,4	16,9
(0,7хЦ+0,3хЗВ):П = 1:3 ЗВ-активована водними розчинами кислот з добавкою "Релаксол" - 0,25 %	1990	5,6	17,8

Примітка: ц-портландцемент, п-пісок, зв- зола-винос.

Диференційно-термічні аналізи (ДТА цементного каменю з різною кількістю золи, звичайної та обробленої розчином H₂SO₄ (3 % мас), а також контрольного зразка без добавки золи-виносу показують, що на кривих ДТА зафіксовані такі термічні ефекти: роздвоєний ендотермічний ефект в інтервалі температур 100-120 °С з максимумами при 105-150 і 180 °С, який вказує на видалення адсорбційної води з гідратних новоутворень. Різкий ендоефект із максимумом при 500-519 °С пов'язаний з дегідратацією гідроксиду кальцію – Ca(OH)₂. Розмитий екзотермічний ефект при 880-905 °С свідчить про наявність низькоосновних гідросилікатів кальцію, швидше всього гідросилікатного гелю (рис. 1).

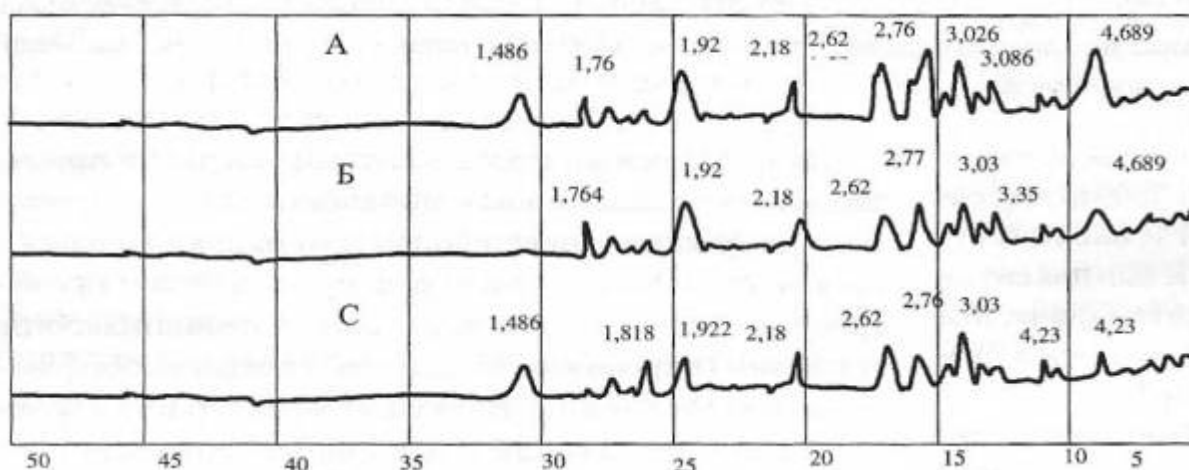


Рис. 1. Рентгенограми дослідних зразків: А - цементний зразок; Б — цементний зразок з добавкою 30 % неактивованої золи-виносу; С - цементний зразок з добавкою 30 % хімічно активованої золи-виносу

У зразка з активованою золою на кривій ДТА більш глибокий ендоефект, ніж у зразка з неактивованою золою-винос, що підтверджує наявність значно більшої кількості гідратних новоутворень, що втрачають воду при 150 і 180 °С.

Рентгенофазові дослідження цементних і золоцементних зразків (рис. 1) вказують на

наявність у їх складі негідратованих клінкерних мінералів C_3S – лінії з міжплощинними відстанями, $d/n = 3,02; 2,77; 2,75; 2,18; 1,76; 1,45$ А і C_2S - лінії з $d/n = 2,77; 2,18; 1,97; 1,76; 1,45$ А ; $Ca(OH)_2$ - лінії з $d/n = 4,90; 3,10; 2,62; 1,92$ А; $CaCO_3$ - лінії з $d/n = 1,82$ А; кварцу - лінії $d/n = 3,34$ А . Крім того, відзначаються лінії, характерні для гідратних новоутворень – низькоосновних гідросилікатів кальцію (CSH) - $d/n = 3,08$ А.

В золоцементних зразках з добавкою активізованої золи (30% мас.) з'являються комплексні алюміній-залізогодросульфидовміщуючі сполуки кальцію, для яких характерні лінії з $d/n = 2,45; 3,07; 4,22; 7,62$ А. Наявність таких новоутворень у складі золоцементних зразків можна пояснити тим, що під час хімічної активації золи-виносу утворюються сульфати алюмінію та заліза. Наведені рентгенограми, ДТА і хімічні реакції підтверджують наявність таких солей і можливість їхньої участі у процесах гідратаційного тверднення цементу. Використання золи-виносу в складі цементно-зольної розчинної маси при виготовленні ніздрюватих бетонів забезпечує декілька технологічних переваг.

Виробництво газобетонних стінових блоків за безавтоклавною технологією передбачає значні витрати портландцементу відносно до вмісту заповнювача. Так, на 1 м^3 ніздрюватих виробів витрачається в середньому 250-300 кг в'язучого, 280-320 кг мінеральних заповнювачів, біля 50 кг природних і хімічних добавок та вода. Скорочення до 30 % витрат портландцементу в середньому на 30 % забезпечить зменшення собівартості будівельних виробів. Використання розроблених золоцементних в'язучих також сприятиме вирішенню важливих екологічних і соціальних проблем.

Висновки

- Отримане в результаті комплексу проведених досліджень золоцементне в'язуче може використовуватись для виробництва легких бетонів. В процесі механохімічної активації золи-виносу, вона набуває поліфункціональних властивостей – з однієї сторони вона може виконувати функцію активної мінеральної добавки, з іншої – наповнювача. За рахунок хімічної активації зольної складової суміші зростатиме міцність силікатної матриці ніздрюватих бетонів, при цьому також скорочуються витрати портландцементу. Передбачається також, що при оптимізації витрат піноутворювача або газоутворювача зростатиме коефіцієнт конструктивної якості ніздрюватого бетону.

Література

1. Меркин А. П. Принципы формирования ячеистой структуры суперлегких строительных материалов / А. П. Меркин, А. М. Филатов // Бетон и железобетон. – 1985. – № 5. – С. 22.
2. Грачевский М. Л., Основные направления автоматизации производства газобетона по резательной технологии / Грачевский М. Л., Селиванов А. В., Цирульников С. М. // Строительные материалы. – 1988. – № 7. – С. 10-12.
3. Сиротин Б. Я., Применение неавтоклавного газобетона в сельском строительстве / Сиротин Б. Я., Петров П. В. // Бетон и железобетон. – 1988, – № 7. – С. 23-24.

Сердюк Василь Романович – д.т.н., професор, зав. кафедри менеджменту будівництва та цивільної оборони Вінницького національного технічного університету.

Лемешев Михайло Степанович – к.т.н., доцент кафедри менеджменту будівництва, охорони праці та безпеки життєдіяльності Вінницького національного технічного університету.

Христич Олександр Володимирович – к.т.н., доцент кафедри менеджменту будівництва, охорони праці та безпеки життєдіяльності Вінницького національного технічного університету.