



## **ЗОЛОНАПОВНЕНІ В'ЯЖУЧІ ТА БЕТОНИ: СТРУКТУРА, ВЛАСТИВОСТІ, ЕКОЛОГІЧНІ ТА ЕКОНОМІЧНІ АСПЕКТИ ВИГОТОВЛЕННЯ Й ВИКОРИСТАННЯ**

**В.І. Гоц**

*Київський національний університет будівництва та архітектури,*

*Воздухофлотський пр-т, 31, м. Київ, Україна, 03680.*

*Отримана 3 квітня 2007; прийнята 12 травня 2007.*

**Анотація.** Чергове загострення екологічних проблем України потребує розробки нових ефективних технологій переробки відходів теплоенергетики, представлених золами та шлаками ТЕС, які б забезпечували максимальний ступінь їхньої утилізації та зв'язування у якісні будівельні матеріали. Вибір технології утилізації вказаних відходів залежить від таких факторів як їхній хіміко-мінералогічний та гранулометричний склад, величина питомої поверхні і спосіб видалення. Незважаючи на те, що зазначені відходи широко використовуються для виробництва в'язучих систем різного типу, таких як пуцоланові цементи, золосульфатні цементи, гіпсоцементнозолні в'язучі речовини, золодужні цементи, загальний об'єм їхньої утилізації залишається досить низьким. Частка золи в таких системах зазвичай не перевищує 25...35 %, а виготовлення бетонних виробів на їхній основі вимагає додаткових енерговитрат на теплову обробку. В роботі розглянуті можливості отримання золонаповнених в'язучих та бетонів, що містять в своєму складі більше 50 % золи. Показано, що при введенні золи до складу бетонної суміші кількість її може бути підвищена не тільки за рахунок використання різних видів активації, але й за рахунок поліфункціональності, причому введення золи не тільки до складу в'язучої речовини, але й як мікронаповнювача та дрібного заповнювача, буде сприяти утворенню більш міцної контактної золи за рахунок збільшення ступеня кристалохімічної подібності новоутворень та реліктових залишків, що не підлягають гідратації. В той же час при використанні надмірної кількості золи у складі золонаповнених матеріалів може мати місце підвищення пористості та зниження швидкості набору міцності у часі, що призводить до зниження морозо- та корозійної стійкості. Для запобігання цих явищ до складу бетонної суміші разом з підвищеною кількістю золи можуть бути введені пластифікуючі добавки з різним механізмом дії та комплексні добавки, що містять поряд з органічними також і неорганічні складові. Проведені дослідження експлуатаційних характеристик золонаповнених бетонів свідчать про ефективність заміни портландцементу на розроблені склади в'язучих речовин, отриманих з використанням відходів енергетики, які можуть бути запропоновані як альтернатива портландцементу.

**Ключові слова:** екологія, пуцоланові добавки, зола гідровидалення, зола - винесення, модифікація.

## **ЗОЛОНАПОЛНЕННЫЕ ВЯЖУЩИЕ И БЕТОНЫ: СТРУКТУРА, СВОЙСТВА, ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ И ЭКОНОМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИЗГОТОВЛЕНИЯ И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ**

**В.И. Гоц**

*Киевский национальный университет строительства и архитектуры,*

*Воздухофлотский пр-т, 31, г. Киев, Украина, 03680.*

*Получена 3 апреля 2007; принята 12 мая 2007.*

**Анотація.** Очередное обострение экологических проблем Украины требует разработки новых эффективных технологий переработки отходов теплоэнергетики, представленных золами и шлаками ТЭС, которые бы обеспечивали максимальную степень их утилизации и связывание в качественные строительные материалы. Выбор технологии утилизации указанных отходов зависит от таких факторов как их

химико-минералогический и гранулометрический состав, величина удельной поверхности и способ удаления. Несмотря на то, что указанные отходы широко используются для производства вяжущих систем разного типа, таких как пуццолановые цементы, золосульфатные цементы, гипсоцементно-золяные вяжущие материалы, золощелочные цементы, общий объем их утилизации остается очень низким. Доля золы в таких системах обычно не превышает 25...35 %, а изготовление бетонных изделий на их основе требует дополнительных энергозатрат на тепловую обработку. В работе рассмотрены возможности получения золонаполненных вяжущих и бетонов, которые содержат в своем составе больше 50 % золы. Показано, что при введении золы в состав бетонной смеси количество ее может быть повышено не только за счет использования разных видов активации, но и за счет полифункциональности, причем введение золы не только в состав вяжущего вещества, но и как микронаполнителя и мелкого заполнителя, будет способствовать образованию более прочной контактной золы за счет увеличения степени кристаллохимического подобия новообразований и реликтовых остатков, которые не подвергаются гидратации. В то же время при использовании чрезмерного количества золы в составе золонаполненных материалов может иметь место повышение пористости и снижение скорости набора прочности во времени, что приводит к снижению морозо- та коррозионной стойкости. Для избежания этих явлений в состав бетонной смеси вместе с повышенным количеством золы могут быть введены пластифицирующие добавки с разным механизмом действия и комплексные добавки на их основе. Проведенные исследования эксплуатационных характеристик золонаполненных бетонов свидетельствуют об эффективности замены портландцемента на разработанные составы вяжущих материалов, полученных с использованием отходов энергетики, которые могут быть предложены как альтернатива портландцементу.

**Ключевые слова:** экология, пуццолановые добавки, зола гидроудаления, зола унос, модификация.

## ASHFILLING BINDING MATERIAL AND CONCRETE: STRUCTURE, CHARACTERISTIC, ECOLOGICAL AND ECONOMIC ASPECTS OF THE FABRICATION AND USE

V. I. Gotc

*The Kiev National University of Civil Engineering and Architecture,  
av. Vozdychoflotski, 31, 03680, Kyiv, Ukraine*

*Reicieved 3 April 2007; accepted 12 May 2007.*

**Abstract.** The next sharpening the ecological problems of the Ukraine requires the development new efficient technology conversions wastes of heat power, presented by ash and slag, which provided the maximum degree to their reclamation and binding in qualitative building materials. The choice of technology for reclamation of wastes is dependent from such factor as their chemical, mineralogical and grinding compositions, value to specific surface and way of the removing. In spite of the fact that specified waste are broadly used for production of bindings systems of the different type such as pozzolanic cements, ash-sulphate cements, gypsum-ash-cement bindings material, alkaline ashes cements, the general volume to their reclamation remains very low. The share of the ash in such system usually does not exceed 25 35 %, but fabrication concrete product on their base requires additional power resources on heat processing. In work is considered possibility of the production of ashfilling binding and concrete that contains in its composition more 50 % ashes. It is shown that when entering the ash in composition concrete mixture amount her can be raised not only to account of the use the different type of activations, but also to account polifunctionality of ash. Its possible entering the ash in composition of binding system also as microfiller and small aggregate, will promote forming the more strong contact ash to account of the increase degree crystal-chemical similarity of new formation and relict reminder that do not yield to the hydration. In ditto time when use overweening amount ashes in composition ashfilling material can exist increasing to porosity and reduction of development strength at time that brings about reduction frost resistance and corrosion resistance. For avoiding of these phenomena's in composition concrete mixture together with raised by amount of the ash can be incorporated plasticizers additives with different mechanism of the action and complex additives that contains as organic, so and inorganic substances. The researches of operating characteristics of ashfilling concrete are indicative of efficiency change the Portland cement on designed compositions binding material (got with use of wastes of power station) which can be offered as alternative of Portland cement.

**Keywords:** ecology, pozzolanic additives, hydro-removal ashes, fly ash, activation.

Основними шляхами зниження ступеня забруднення навколишнього довкілля є часткова заміна природних сировинних матеріалів відходами виробництва та виготовлення змішаних й композиційних цементів, в яких портландцементний клінкер замінюють мінеральними добавками, в тому числі пуцолановими [1]. Серед різних видів пуцоланових добавок ідеєю концепції сталого розвитку відповідають відходи спалювання твердого палива (золи та шлаки), загальний вихід яких у світі щорічно становить 700 млн тонн [2]. Ці відходи не потребують енергоємної переробки, мають низьку вартість, а крім того, джерела їх виробництва (електростанції) достатньо рівномірно розподілені по усіх регіонах України [3]. Чергове загострення екологічних проблем України потребує розробки нових ефективних технологій переробки відходів теплоенергетики, представлених золами та шлаками ТЕС, які б забезпечували максимальний ступінь їхньої утилізації та зв'язування у якісні будівельні матеріали. Вибір технології утилізації вказаних відходів залежить від таких факторів як хіміко-мінералогічний та гранулометричний склад, величина питомої поверхні, спосіб видалення тощо [4]. Незважаючи на те, що зазначені відходи широко використовуються для виробництва в'язучих систем різного типу, таких як пуцоланові цементи [5, 6], золосульфатні цементи [7], гіпсоцементно-золісті в'язучі речовини [8, 9], золодужні цементи [10, 11], загальний об'єм їхньої утилізації залишається досить низьким. Частка золи в таких системах зазвичай не перевищує 25...50%, а виготовлення бетонних виробів на їхній основі вимагає додаткових енерговитрат на теплову обробку.

Враховуючи вищезазначене та відомі тенденції розвитку світової економіки з обов'язковим зверненням уваги на покращення екологічного стану довкілля, відходи енергетичного комплексу, яких в Україні щорічно утворюється 10 млн т, слід розглядати не як фактор, що призводить до забруднення навколишнього середовища, а як джерело додаткових ресурсів при отриманні широкого спектру будівельних матеріалів різного призначення. Розв'язання цієї проблеми потребує розробки нових концептуальних рішень, спрямованих

на перетворення відходів з фактора дестабілізації довкілля на фактор, що сприяє збереженню невідновлювальних природних ресурсів й цілісності середовища існування людини.

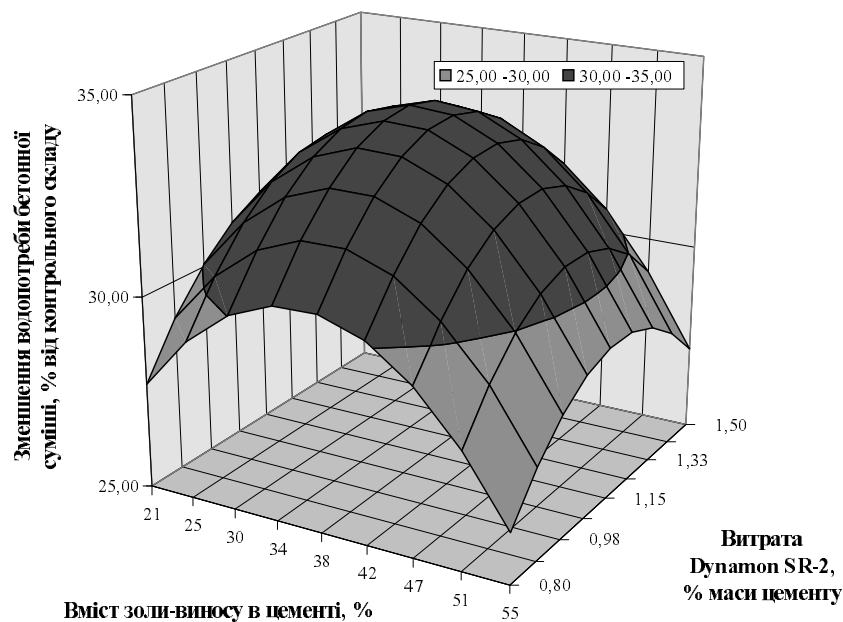
Термін «високонанповнені золомісткі бетони» має відношення до матеріалів, які містять більше золи в своєму складі, ніж портландцементу [12]. Завдяки використанню золоцементних сумішей можуть бути отримані різні види бетонів, в тому числі:

- відносно дешеві та низькоенергоємні бетони (порівняно зі звичайними), на основі в'язучих, які містять до 20...30% портландцементу та 70...80% золи ;
- високоміцні бетони (міцністю 10-15 МПа на 3 добу та 40 МПа на 28 добу), отримані на основі в'язучих речовин, які містять у своєму складі до 30...50% золи та 70...50% портландцементу.

У численних публікаціях [13] розглядаються різні функції золи при формуванні структури бетону. У складі конструкційного бетону, що містить 10...20% золи від маси портландцементу, ефект від використання золи на ранніх стадіях твердіння пов'язаний із покращенням легкоукладальності бетонної суміші та зниженням водопотреби, а на більш пізніх етапах – протіканням реакції «пуцоланізації» та формуванням додаткової кількості гідросилікатів кальцію. До домінуючих факторів, які впливають на нарощення міцності бетону, можна віднести низьке водоцементне відношення, що досягається як за рахунок використання високодисперсної золи, так і введення суперпластифікаторів [14].

Кількість золи, що використовується у складі в'язучої речовини та бетонної суміші, може бути збільшена за рахунок її активації різними способами, в тому числі механічним, хімічним та механохімічним [15,16]. Вибір способу активації залежить від хіміко-мінералогічного складу золи, способу її отримання, а також від складу в'язучої системи, до якої цю золу вводять.

Високі фізико-механічні та експлуатаційні властивості бетонів, що отримані на основі в'язучих речовин, до складу яких входить більше ніж 65% золи, пов'язані зі збільшенням кількості в'язучої речовини внаслідок формування додаткової кількості низькоосновних гідросилікатів кальцію [17].



**Рис.1.** Ізопараметрична діаграма зміни водопотреби бетонної суміші ( DW,%) залежно від витрати суперпластифікатора поліакрилатного типу та золи-винесення у складі цементу.

Враховуючи, що зола виконує декілька функцій при введенні її до складу бетонної суміші, кількість її може бути підвищена не тільки за рахунок використання різних видів активації, але й за рахунок поліфункціональності, причому введення золи не тільки до складу в'язучої речовини, але й як мікронаповнювача та дрібного заповнювача, буде сприяти утворенню більш міцної контактної золи за рахунок збільшення ступеня кристалохімічної подібності новоутворень та реліктових залишків, що не підлягають гідратації.

В той же час при використанні надмірної кількості золи у складі зола наповнених матеріалів може мати місце підвищення пористості та зниження швидкості набору міцності у часі, що призводить до зниження морозо- та корозійної стійкості. Для запобігання цим явищам до складу бетонної суміші разом з підвищеною кількістю золи можуть бути введені пластифікуючі добавки з різним механізмом дії (для зниження водоцементного відношення) та комплексні добавки, що містять поряд з органічними також і неорганічні складові.

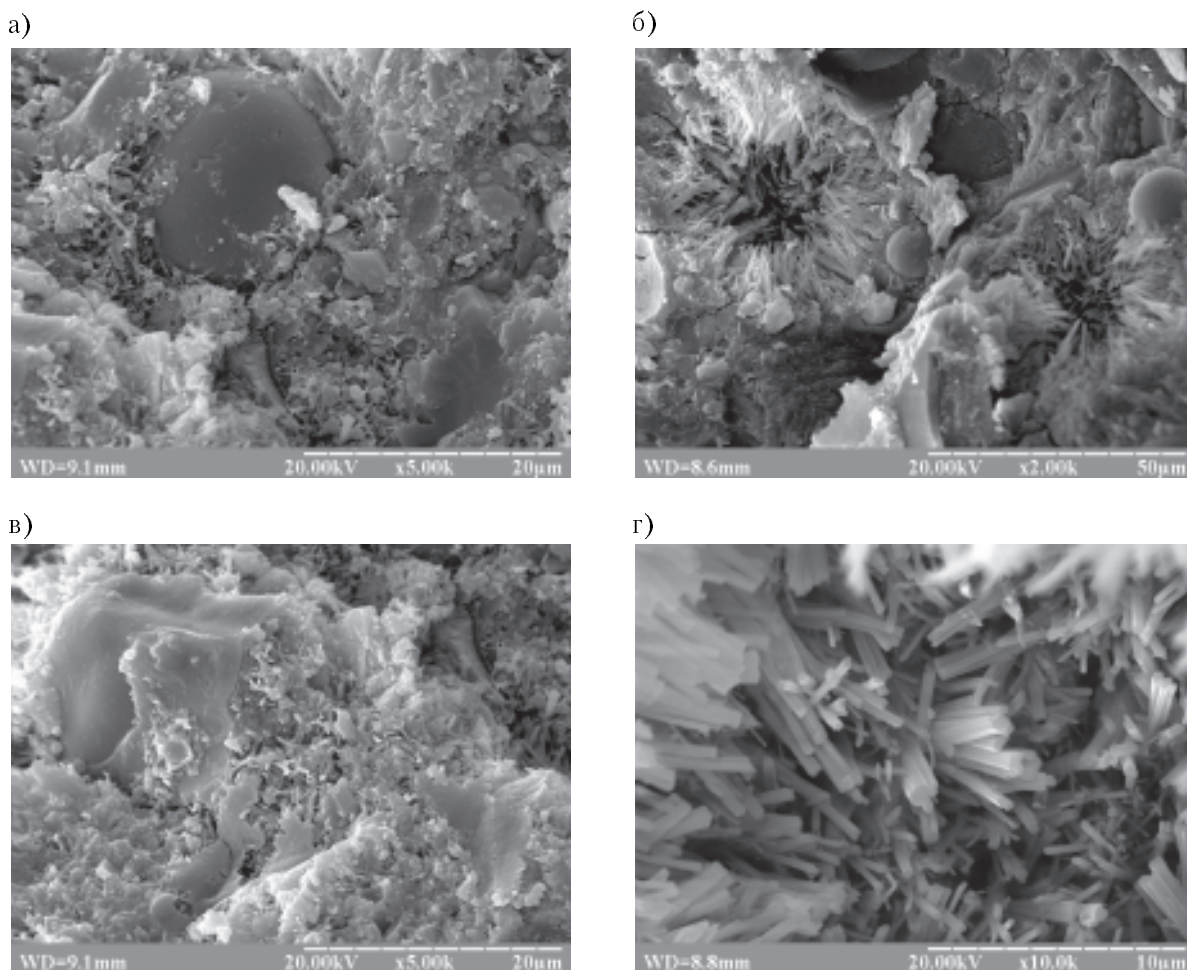
Вищерозглянуте розв'язання проблеми не завжди дає позитивне рішення, оскільки підвищене використання золи у складі в'язучих матеріалів (навіть разом із комплексними

органомінеральними добавками) може негативно відбиватися на довговічності отриманих будівельних матеріалів, що може бути пов'язаним не тільки з браком в'язучої речовини, але й зі складом новоутворень, формування яких має місце в даній в'язучій системі.

Враховуючи зазначене, при розробці зола-наповнених в'язучих систем та бетонів на їх основі слід враховувати відомі концепції протікання процесів гідратації та структуроутворення у напрямку формування термодинамічно стабільних фаз та попередження утворення кристалогідратних фаз, в тому числі вторинного еtringіту та таумаситу [18].

Як було показано попередніми дослідженнями [19], ефективність використання золи в складі пуцоланового цементу збільшується в разі застосування сучасних суперпластифікуючих добавок, наприклад, поліакрилатів. Дослідженнями вмісту золи-винесення характеру порової структури пластифікованого бетону показано, що найкращі показники забезпечуються при використанні цементу з 35% золи-винесення (рис.1).

Позитивну роль, яку відіграє зола-винесення у зменшенні об'єму та середнього діаметру відкритих капілярних пор при збільшенні їх однорідності за розміром в бетонах на основі



**Рис. 2.** Мікрофотографії поверхні сколу штучного каменю на основі золоцементних в'язучих речовин, модифікованих сульфатно-кремнеземистими добавками, без суперпластифікатора ( $V/C=0,4$ ) (а,в) та з добавкою С-3 ( $V/C=0,235$ ) у кількості 1,5% від маси цементу (б,г) після 90 діб тверднення у нормальних умовах.

пуцоланових цементів, можна пояснити більшою порівняно з портландцементом неоднорідністю її зернового складу з переважним вмістом частинок, розмір яких менше 0,05 мм, що має визначальний вплив на формування щільної мікро-, мезо- та макроструктури.

На основі цементів, які віднесені до ПЦЦ IV/A -400 - ПЦЦ IV/A -500, створена рецептура пластифікованих бетонів, що характеризуються відповідністю нормативним вимогам за повним комплексом експлуатаційних властивостей: міцність на стиск після 3 діб тверднення від 22 до 26,3 МПа; міцність на стиск після 28 діб – 49...51 МПа; марка за водонепроникністю W2 ... W4; модуль пружності на стиск та розтяг  $(37,5 \dots 43,4) \cdot 10^{-3}$  МПа [20]. Доведено, що використання до 40...55 % золи в

складі модифікованих акриловими добавками пуцоланових в'язучих дозволяє отримувати бетони з покращеними експлуатаційними властивостями, які можуть бути широко використані у будівництві. Слід відзначити, що ефективне застосування будь-якої в'язучої системи для монолітно-каркасного будівництва є можливим тільки за умови їхньої задовільної захисної дії по відношенню до сталевій арматури. Використання пуцоланових цементів забезпечує ефективну пасивацію металевій арматури у бетоні як у проектному віці, так і після 5 місяців випробування за режимом, що моделював реальні умови експлуатації. Висока функціональність розроблених складів бетонів визначається уповільненням зменшення легкоукладальності бетонної суміші в

необхідних межах при забезпеченні повної відповідності експлуатаційних властивостей бетону нормативним вимогам. Це стало підставою для прийняття цього складу за номінальний при впровадженні розроблених товарних сумішей на об'єктах будівництва [21].

Ефективні золонаповнені в'язучі системи та бетони також можуть бути отримані на основі золоцементних композицій, модифікованих сульфатними добавками [17]. Сумісне використання хімічної та механічної активації дозволяє ефективно застосовувати як кислі золи-винесення, так і золи-гідровидалення, отримуючи матеріали (в'язучі та бетони), які за своїми експлуатаційними властивостями не поступаються властивостям матеріалів, отриманих на основі бездобавочних портландцементних в'язучих систем. Слід відзначити, що ефективність будь-якого виду активації золонаповнених систем, в тому числі сульфатної, значно підвищується в разі використання пластифікуючих добавок. В цій системі краще працюють сульфатмісткі пластифікатори, наприклад, нафталін-формальдегідні (НФ), в тому числі С-3. Механізм дії вказаної добавки пов'язаний переважно з проявленням електростатичного ефекту відштовхування частинок цементу. Встановлено, що модифікація золоцементних в'язучих речовин, активованих сульфатними добавками, та зниження водопотреби цементного тіста сприяють більш інтенсивному синтезу новоутворень штучного каменю, представлених на ранніх етапах переважно еtringітом, який з часом може утворювати тверді розчини гідросульфоалюмосилікатного складу, тобто сполуки, здатні до структурно-функціональної адаптації в різних умовах експлуатації. Синтез міцності штучного каменю, модифікованого пластифікатором С-3, забезпечується за рахунок утворення більшої кількості кристалохімічноподібних гідратних фаз (етрингіт, низькоосновні гідросилікати кальцію, гідрогранати), здатних до епітаксимального зрощення та формування щільної структури цементного каменю (рис. 2).

На базі запропонованих золоцементних в'язучих речовин із підвищеним вмістом золи (до 65%) розроблені склади бетонних сумішей, що забезпечують отримання бетонів класу В40, пористість яких не перевищує 4%, а

водопоглинання становить до 5%. Розроблені матеріали відрізняються досить високою корозійною стійкістю у розчинах сульфату магнію та сульфату натрію. Значення коефіцієнтів корозійної стійкості золонаповнених бетонів  $K_{c_{1,2}}=1,22-2,29$  значно перевищують показники корозійної стійкості бетонів на основі сульфатостійких портландцементів ( $K_{c_{1,2}}=0,78-1,22$ ) та бетонів на основі шлаколуужних в'язучих речовин ( $K_{c_{1,2}} = 0,91-1,4$ ).

Проведені дослідження експлуатаційних характеристик розглянутих бетонів свідчать про ефективність заміни портландцементу на розроблені склади в'язучих речовин, отриманих з використанням відходів енергетики, які, враховуючи складні екологічні та економічні умови України, можуть бути запропоновані як альтернатива портландцементу. Однак, звертаючи увагу на нестабільність складу золи та різні способи її вилучення, при проектуванні високонаповнених в'язучих систем слід коригувати механізми процесів гідратації та структуроутворення і передбачати направлене формування у складі новоутворень гідратних сполук, які будуть забезпечувати стабільність властивостей матеріалу у часі.

## Література

1. Metha P.K. Testing and Correlation of Fly Ash Properties with respect to Pozzolanic Behaviour/ EPR1 Report CS 3314, January, 1984.
2. Паливно-енергетичний комплекс України на порозі третього тисячоліття / За ред. А.К. Шидловського, М.П. Ковалка – К.: УЄЗ. – 2001. – 400с.
3. Ольховский Г.Г., Тумаковский А.Г. Перспективы развития теплоэнергетики // Энергия. – 2003. – 4. – С. 9-16.
4. Metha P.K. Pozzolanic 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. – American Concrete Institute Special Publication 79, v1: 1-46.
5. Кокабу И.М., Ямада Д. Цементы с добавкой золы/ Шестой между. конгресс по химии цемента. – М.: Стройиздат, 1973. – С. 405-416.
6. Многокомпонентные цементы на основе зол ТЭС/ Л.П. Шагохина, Я.М. Сыркин, И.С. Ковшикова, В.Ф. Грибко // В кн.: Пути получения мало-энергоёмких цементов. М.: 1983. – С. 33-38.
7. Дворкин Л.И., Соломатов В.И., Вывровой В.Н., Чудновский С.М. Цементные бетоны с минеральными наполнителями. – К.: Будивельник, 1991. – 136 с.

8. Кривенко П.В., Пашков И.А., Безсмертний Н.П., Гасан Ю.Г. Резервы увеличения производства строительных материалов для села.– К.: Урожай, 1992.– 120 с.
9. Бабаев Ш.Т., Башлыков Н.Ф., Фаликман В.Р. Высокоэффективные бесцементные вяжущие из золошлаковых отходов ТЭС и бетоны на их основе//Строительные материалы.– 1991.– 6.– С.17-18.
10. Кривенко П.В., Рябова А.Г. Золощелочные вяжущие // Цемент.– 1990.– 11.– С.14-16.
11. Рябова А.Г. Щлакощелочные вяжущие и бетоны на основе зол, шлаков и золошлаковых смесей тепловых электростанций: Автореф. дисс. канд. техн. наук: 05.23.05/ КИСИ.– Киев, 1968.– 19 с.
12. Carette G.G., Bilodeau A., Chevrier R., Malhotra V.M. Mechanical Properties of Concrete Incorporating High Volumes of Fly Ash from Sources in the U.S.A./ / Presentation at 4-th CANMET/ ACI Int. Conf on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, Istanbul, Turkey, May, 1992. – pp.100-106.
13. Элинзон М.П., Васильков С.Г. Топливосодержащие отходы промышленности в производстве строительных материалов. М.: Стройиздат, 1982.– 221с.
14. Пушкарьова К.К., Гончар О.А., Павлюк В.В. Перспективні технології утилізації відходів паливно-енергетичної промисловості та ефективність їх застосування при отриманні будівельних матеріалів з підвищеними експлуатаційними характеристиками// Строительные материалы и изделия.– 2005. 4.– С. 20-23.
15. Marsh B. High volume fly ash concrete. - Concrete Magazine.– v.37. – 4 – Apr.2003.-pp. 54-55.
16. Kavalerova E.S., Pushkarova K.K., Gots V.I., Kovalchuk G.Yu Sustainable Development through the Use of High –Volume Fly Ash Cements //16 Ibausil, Weimar, 2006, 1-0933-0940.
17. Pushkarova K.K., Gots V.I., Pavljuk V.V. Physical - chemical foundations for synthesis of a durable artificial stone based on ash-cement-sulfate binding systems //16 Ibausil, Weimar, 2006. 1-0829-0836.
18. Pushkarova K.K., Gots V.I., Gonchar O.A. Stability of hydrosulfoalumino-silicate compounds and durability of an artificial stone based on them//Proc. Int. Symp. "Brittle Matrix Com-posies 8", Warsaw October 23-25, 2006.– 399-406 S.
19. Шилюк П.С., Гоц В.І., Рунова Р.Ф., Руденко І.І. Поліфункціональні добавки на основі поліакрилатів у пуцоланових цементах // Будівництво України. – 2004.– 7.– С.28-32.
20. Шилюк П.С., Гоц В.І., Рунова Р.Ф., Руденко І.І. Використання пластифікованих пуцоланових цементів у товарних бетонних сумішах // Будівництво України.– 2004.– 8.– С. 23-27.
21. Рунова Р.Ф., Руденко І.І., Гоц В.І., Шилюк П.С. Использование пуцоланового цемента для решения некоторых проблем технологии товарного бетона//Будівельні матеріали, виробі та санітарна техніка: Наук.-техн.зб.– 2005.– 20.– С.15-19.

**Гоц Володимир Іванович** працює завідувачем кафедри "Технологія будівельних виробів і конструкцій" Київського національного університету будівництва і архітектури. Наукові інтереси: Розробка композиційних в'язких матеріалів і бетонів на їхній основі з використанням відходів енергетики.

**Гоц Владимир Иванович** работает заведующим кафедры "Технология строительных изделий и конструкций" Киевского национального университета строительства и архитектуры. Научные интересы: Разработка композиционных вяжущих материалов и бетонов на их основе с использованием отходов энергетики.

**Gots Volodymyr Ivanovych** is a Principal of the Department of Technology of Building Materials and Structures of Kiev National University of Civil Engineering and Architecture. Research interests: Development of composite binders and concretes on their base using energy waste.