

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ УКРАЇНИ
ЛЬВІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ

На правах рукопису

НОВОСАД Петро Васильович

УДК 666.92.001:666.972

ЗВ'ЯЗНІ РЕЧОВИНИ НА ОСНОВІ НЕГАШЕНОГО ВАПНА
З РЕГУЛЬОВАНИМИ ТЕРМІНАМИ ТУЖАВІННЯ

Спеціальність 05.17.11 - Технологія силікатних
і важкотопких неметалічних матеріалів

А в т о р е ф е р а т
дисертації на здобуття вченого ступеня
кандидата технічних наук

Львів - 1993

Ав. 27.258

Робота виконана на кафедрі хімічної технології силікатів
Львівського політехнічного інституту

- Науковий керівник - доктор технічних наук,
в.о.професора Саницький М.А.
- Офіційні опоненти - доктор технічних наук
професор Фмельянов Б.М.
- кандидат технічних наук
Паламар З.С.
- Ведуча організація - фірма "Івано-Франківськбуд"

Захист відбудеться 31 травня 1993 р. о 14 год. на за-
сіданні спеціалізованої ради К 068.36.03 при Львівському по-
літехнічному Інституті: 290646, м. Львів, вул. С.Бандери, 12,
IX уч. корпус, аудиторія ІІ4.

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці Львівського
політехнічного інституту.

Автореферат розісланий 28 квітня 1993 р.

Вчений секретар
спеціалізованої ради,
кандидат технічних наук, доцент *Вас* Вахула Я.І.

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

ЛНБ України ім.В.Стефаника



00803001 (С)

А Н О Т А Ц І Я

Дисертаційна робота присвячена розробці зв'язних речовин на основі негашеного вапна, науковому обґрунтуванню принципів управління процесами структуроутворення та гідратного тверднення вапняних композицій за допомогою поліфункційних хімічних додатків і створенню на цій основі будівельних виробів та невибухових руйнівних матеріалів.

В дисертаційній роботі вирішені наступні завдання.

Вивчено вплив комплексних хімічних додатків на процеси структуроутворення негашеного вапна і в залежності від природи катіона та аніона проведена класифікація електролітів, які забезпечують його гідратне тверднення. Встановлений механізм гідратного тверднення негашеного вапна з додатками лігносульфонатів (ЛСТ) та сульфатів лужних і лужноземельних металів. Створені наукові основи синтезу міцності вапняного каменю гідратного тверднення шляхом використання комплексних хімічних додатків ЛСТ та сульфатів натрію і магнію. Розроблені нові склади багатоконпонентних зв'язних речовин на основі негашеного вапна з регульованими термінами тужавіння та підвищеною міцністю вапняного каменю, які дозволяють одержати будівельні вироби з покращеними експлуатаційними характеристиками та створити композиції для руйнування крихких порід невибуховим методом, доведена ефективність їх використання в ресурсощадних технологіях.

Автор захищає наступні основні положення:

- закономірності процесів структуроутворення негашеного вапна з хімічними додатками і наукове обґрунтування, в залежності від природи катіона та аніона, класифікації електролітів, які в комплексі з ЛСТ забезпечують регульовані терміни тужавіння та гідратне тверднення тонкомеленого негашеного вапна;
- фізико-хімічні особливості процесів гідратації та тверднення негашеного вапна з комплексними хімічними додатками, що містять ЛСТ та сульфати натрію і магнію;
- розроблені склади нових багатоконпонентних вапняних композицій для одержання ефективних будівельних виробів і невибухових руйнівних матеріалів.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Важливим резервом ресурсозаощадження в будівельному виробництві є створення нових зв'язних речовин та матеріалів на їх основі з заданими властивостями при комплексному використанні місцевої сировини та промислових відходів. У цьому плані велике значення надається розробці безклінкерних гідралічних зв'язних речовин, до складу яких входить негашене вапно. Разом з тим, зв'язні речовини, виготовлені шляхом сумісного помеду негашеного вапна та пуцоланового компоненту мають невисоку активність, а виготовлення виробів на їх основі досягається при значних теплоенергетичних затратах.

Узагальнення результатів досліджень, виконаних Ю.М.Буттом, П.І.Будниковим, П.І.Еженовим, О.В.Волженським, В.Д.Глуховським, Б.М.Ємельяновим, І.В.Кравченко, П.В.Кривенко, В.М.Колбасовим, Т.В.Кузнецовою, І.Г.Дугініною, О.П.Медловим-Петросяном, Б.А.М'ясниковою, В.В.Осіним, О.О.Пашенко, В.Рамачандраном, Н.Регур, Р.Ф.Руновою, В.А.Свідерським, В.А.Сербіним, І.В.Смірновим, В.В.Тимашевим, О.В.Ушеровим-Маршаком, Л.Г.Шпиновою, В.Ямадзаки та ін., свідчить, що покращення будівельно-технічних властивостей виробів на основі меленого негашеного вапна в значній мірі досягається при його гідратному твердненні. Найбільш часто використовуються такі сповільнювачі гідратації вапна, як поверхнево-активні добавки (лігносульфонати технічні та ін.) і гіпс. Але при цьому не досягається висока міцність каменю та важко регулювати терміни тужавіння негашеного вапна, що значно обмежує масове використання такої зв'язної речовини. Це свідчить про необхідність розробки нових, більш ефективних сповільнювачів процесу гідратації негашеного вапна.

Тому актуальними з теоретичної та практичної точок зору є дослідження, спрямовані на науково-обґрунтований вибір багатокомпонентних додатків, які одночасно забезпечують регульовані терміни тужавіння негашеного вапна, його гідратне тверднення та збільшення міцності вапняного каменю. Це можливо на основі вивчення механізму дії різних додатків на процеси структуроутворення при твердненні вапняномістких зв'язних речовин.

Більш повне використання потенційних можливостей негашеного вапна за рахунок дії багатокомпонентних додатків разом з отриманням ефективних будівельних матеріалів дозволяє також розробити нові композиції для руйнування крихких матеріалів.

Мета роботи. Виявлення можливості регулювання термінів тужавіння та гідратного тверднення негашеного вапна за допомогою багатокомпонентних хімічних додатків поліфункційної дії та розробка на їх основі ефективних зв'язних і руйнівних матеріалів.

Основні методи наукових досліджень. При виконанні роботи використано комплекс сучасних методів фізико-хімічного аналізу: рентгенофазовий, рентгеноспектральний, диференційно-термічний, термогравіметричний, ртутна порометрія, растрова електронна мікроскопія.

Рентгенофазовий аналіз виконаний на дифрактометрі ДРОН-3,0 при $Cu K\alpha$ -випромінненні. Рентгеноспектральний аналіз проводився на рентгенівському мікроаналізаторі РЕМ-РМА "САМЕВАХ". Диференційно-термічні дослідження проведені на дериватографі системи Ф.Паулік, Й.Паулік, Д.Ердеї з швидкістю нагріву 10 град/хв, електронно-мікроскопічні дослідження - на растровому електронному мікроскопі "TESLA BS-300". При проведенні експерименту використаний метод математичного планування, обробку результатів та розрахунки проводили на ЕОМ IBM-PC-386.

Наукова новизна роботи. Досліджено вплив різних сповільнювачів, пластифікаторів, електролітів на процеси раннього структуроутворення тонкомеленого негашеного вапна та розроблені багатокомпонентні хімічні добавки поліфункційної дії, які забезпечують його регульовані терміни тужавіння і гідратне тверднення. В залежності від природи катіона та аніона вперше проведена класифікація електролітів, які в комплексі з лігносульфонатами сприяють гідратному твердненню негашеного вапна, та показано, що, крім гіпсу, в якості додатків доцільно використовувати сульфати натрію та магнію. Науково обґрунтований механізм гідратного тверднення негашеного вапна з додатками ЛСТ та сульфатів. Визначені властивості зв'язних речовин на основі негашеного вапна з комплексними хімічними додатками, що містять ЛСТ і сульфати натрію та магнію, а також встановлені особливості механізму їх гідратації та тверднення. Показана модифікуюча дія мінеральних та хімічних додатків при формуванні мікроструктури вапняного каменю підвищеної міцності. Розроблені склади багатокомпонентних зв'язних речовин на основі негашеного вапна, які забезпечують покращення будівельно-технічних властивостей виробів та створення високоєфективних руй-

нівних матеріалів. Розроблено пристрій для визначення зусилля тиску, що створюється руйнівним матеріалом.

Практична цінність роботи. На основі одержаних експериментальних даних зроблені науково-обґрунтовані рекомендації по застосуванню одержаних композицій. Показано, що при використанні зв'язних на основі негашеного вапна, які забезпечують регульовані терміни тужавіння та підвищену міцність вапняного каменю, створюється можливість одержання низькомарочних бетонів та ефективних невибухових руйнівних матеріалів.

Випуск промислової партії тонкомеленої зв'язної речовини на основі негашеного вапна з додатком попелу сухого видалення Буртинської ДРЕС здійснено в умовах діючого виробництва МП "Поступ" (м. Львів). Даний вапняний цемент в комплексі з хімічними додатками ЛСТ та сульфату натрію використаний для отримання стінових блоків М25, М50 з попелобетону. Результати проведених досліджень покладені в основу технологічних схем виробництва стінових каменів. При цьому економічна ефективність становила 6,78 крб на 1 м³ виробів (станом на 1991 р.).

Проведено випуск промислових партій руйнівного матеріалу на Раккеському вапняному заводі (Естонія) в період 1988-1990 років. Випробування показали ефективність використання розробленого руйнівного матеріалу для невибухової технології добування гірських порід, розділення негабаритів та товарного каменю. Реальний економічний ефект від впровадження складе 78 тис. крб (станом на 1990 р.).

В результаті проведених досліджень та виробничого досвіду впровадження невибухового руйнівного матеріалу на основі негашеного вапна розроблено і видано "Руководство по применению невзрывчатых разрушающих веществ для разборки строительных конструкций и каменных горных пород" (К.: НИИСП, 1988).

Апробація роботи. Основні результати дисертаційної роботи обговорювались на Всесоюзних конференціях: "Гідратація і тверднення зв'язних матеріалів" (Львів, 1981 р.), "Шлаколужни цементу, бетони і конструкції" (Київ, 1984 р.), "Якість і надійність будівельних матеріалів та конструкцій у сейсмічному будівництві" (Кобулеті, 1986 р.), "Екологія і раціональне використання сировинних, паливно-енергетичних та інших матеріальних ресурсів у будівництві" (Київ, 1986 р.), "Молоді вчені - галузі будівельних матеріалів і будівництву" (Белгород, 1989 р.); на

Республіканських конференцій: "Хімія поверхні дисперсних твердих тіл" (Славськo, 1989 р.), "Утилізація промислових відходів для виробництва екологічно чистих і ефективних будівельних матеріалів" (Рівне, 1991 р.); науково-технічних конференцій професорсько-викладацького складу Львівського політехнічного інституту (Львів, 1981-1992 рр.).

Публікації. За результатами виконаних досліджень опубліковано 20 наукових праць, з тому числі авторське свідоцтво.

Структура роботи. Дисертаційна робота складається із вступу, п'яти глав, висновків, списку використаної літератури (161 найменувань) та додатків. Робота викладена на 153 сторінках друкованого тексту, містить 38 рисунків, 24 таблиці та 5 додатків.

У вступі обґрунтована актуальність поставлених завдань, визначені основні проблеми, що вирішуються в роботі.

В першій главі дається аналіз літературних даних по зв'язних речовинах на основі негашеного вапна; описаний загальний стан питання використання різноманітних зв'язних вапняномістких композицій; розглянуто механізми гідратації та тверднення негашеного вапна, а також хімічні добавки, які дозволяють регулювати процеси його структуроутворення; приведені дані з використання негашеного вапна для одержання руйнівних матеріалів.

В другій главі приведений склад вихідних матеріалів, описані методи досліджень, основні прилади та установки, які використовуються в роботі.

У третій главі викладені результати досліджень процесу гідратного тверднення негашеного вапна з комплексними хімічними добавками поліфункційної дії, вивчено вплив хімічних добавок на процеси раннього структуроутворення негашеного вапна та проведена класифікація електролітів у залежності від природи катіона та аніона для забезпечення регульованих термінів тужавіння та гідратного тверднення вапняних композицій; досліджено вплив добавок ЛСТ та сульфатів кальцію, магнію, натрію на міцність, фазовий склад та мікроструктуру в'язного каменю гідратного тверднення, а також показана роль карбонізації в синтезі його міцності.

У четвертій главі приведені результати фізико-механічних досліджень зв'язних речовин на основі негашеного вапна, що

містять хімічні та мінеральні добавки; проведена оптимізація складу вапняних зв'язних з використанням методу математичного планування експерименту; показана доцільність використання композицій на основі негашеного вапна для розробки ефективних не-вибухових руйнівних матеріалів.

В п'ятій главі приведені результати промислового випуску та практичного використання зв'язних речовин на основі меленого негашеного вапна для виробництва низькомарочного бетону та невибухових руйнівних матеріалів.

У висновках сформульовані основні результати дисертаційної роботи.

В додатку до дисертації приведені акти впровадження розроблених композицій на основі меленого негашеного вапна.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У будівельному виробництві на сучасному етапі особливо важливою є проблема зниження матеріальних, енергетичних та сировинних ресурсів. Одним з шляхів вирішення цього завдання є розширення виробництва безклінкерних зв'язних речовин, до складу яких входять вапно, техногенні та побічні продукти промисловості. Разом з тим, вироби на основі гашеного вапна та традиційних вапняно-пуцоланових зв'язних речовин, тверднучи в нормальних умовах, характеризуються невисокою міцністю. І.В.Смирновим, Б.В.Осіним та ін. показано, що розчини і бетони підвищеної щільності та міцності отримуються при гідратному твердненні меленого негашеного вапна, що визначає переваги його використання при виготовленні будівельних матеріалів та виробів.

Для забезпечення гідратного тверднення меленого негашеного вапна на практиці найчастіше застосовують добавки гіпсу та ЛСТ. Але при цьому не завжди досягаються регульовані терміни тулавіння негашеного вапна, що значно обмежує його масове використання у будівництві. Для більш повного використання потенційних можливостей негашеного вапна при створенні зв'язних матеріалів практичний інтерес представляє використання замість гіпсу інших додатків.

Розробка нових ефективних зв'язних речовин на основі негашеного вапна вимагає поглиблення уявлень про природу процесів,

які визначають його гідратаційну активність та гідратне тверднення. При цьому, перш за все, виникає необхідність вивчення фізико-хімічних особливостей раннього структуроутворення негашеного вапна при дії різних класів хімічних додатків з метою досягнення пониженої водопотреби, зменшення швидкості тепловиділення та зростання міцності вапняного каменя.

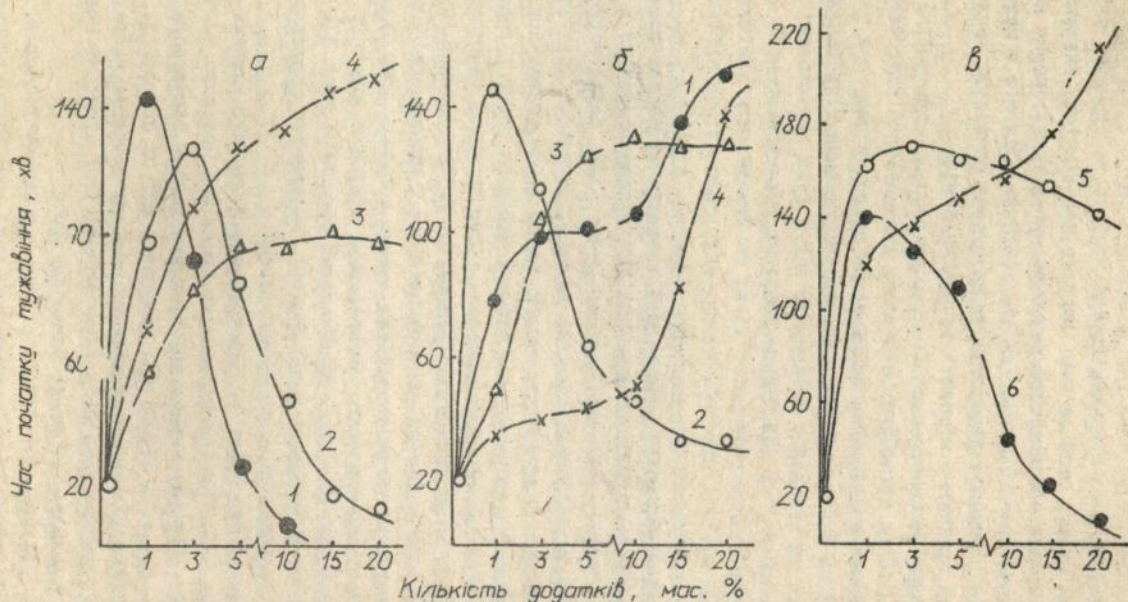
Методом ІЧ спектроскопії встановлено, що гідратаційна активність CaO та клінкерних мінералів визначається швидкістю процесу протонування. Так як характер цього процесу при гідратації CaO та C_3A є подібним, то для регулювання гідратаційної активності та тузавіння негашеного вапна були застосовані принципи, аналогічні як для тонкомеленого портландцементного клінкеру: використання двоводного гіпсу та комплексних хімічних додатків, що містять пластифікатори, сповільнювачі та електроліти.

Характерно, що в чистому виді негашене вапно при взаємодії з водою при $V/T=0,35$ через 5...20 хв перетворюється в порошок. Традиційні сповільнювачі (гіпс, ЛСТ, борна кислота, нітрилтриметилфосфонова кислота та ін.), регулюючи терміни тузавіння меленого негашеного вапна, разом з тим не забезпечують його гідратного тверднення. Одним з основних вимог гідратного тверднення є створення ущільненого стану зв'язної речовини, що досягається за рахунок пластифікаторів. Згідно даних В.В.Ратінова, пластифікуюча дія лігносульфонатів у присутності електролітів внаслідок явища синергізму значно зростає. Тому були проведені дослідження впливу комплексних хімічних додатків, які включають пластифікуюче-сповільнюючий компонент типу ЛСТ та солі лужних і лужноземельних металів, на процеси структуроутворення тонкомеленого негашеного вапна.

Встановлено (рис.), що комплексні хімічні добавки з ЛСТ та електролітів регулюють терміни тузавіння меленого негашеного вапна у широких межах, але вапняний камінь гідратного тверднення отримується тільки при наявності ЛСТ та сульфатів. Це зумовлено тим, що такі водорозчинні солі як хлориди, нітрати, карбонати прискорюють швидкість гасіння CaO , тоді як сульфати навпаки зменшують кінетику тепловиділення.

При використанні ЛСТ та різних сульфатних відходів, зокрема твердого продукту сульфатних вод (побічного продукту при

Початок тужавіння меленого негашеного вапна з додатками 0,5 мас.% ЛСТ та солей натрію (а), солей калію (б), сульфатів (в):



1-4 - відповідно карбонат, сульфат, нітрат, хлорид лужних металів;
 5-7 - відповідно двоводний гіпс, сульфат магнію, фосфогіпс

виробництві синтетичних жирних кислот нафтопереробних заводів із вмістом 90 мас. % Na_2SO_4), фосфогіпсу, кислих гудронів, поряд з регульованими термінами тужавіння також досягається гідратне тверднення негашеного вапна. У порівнянні з двоводним гіпсом ефективність дії фосфогіпсу підвищується за рахунок наявності в його складі домішок сірчаної, фосфорної кислот, які додатково сприяють гідратному твердненню негашеного вапна.

За впливом на процеси раннього структуроутворення композицій на основі негашеного вапна добавки солей можна поділити на дві групи. До першої відносяться сульфати кальцію, магнію, натрію, які в комплексі з ЛСТ та іншими сповільнювачами створюють умови для гідратного тверднення оксиду кальцію, що забезпечує міцність вапняного каменю. До другої групи можна віднести всі інші солі, які прискорюють кінетику тепловиділення негашеного вапна і викликають деструктивні явища у вапняному камені, зменшення його міцності або перетворення у вапно-порохнянку.

Для поглибленого вивчення процесів структуроутворення негашеного вапна з додатками сульфатів були приготовані модельні системи, які включали оксид кальцію та сульфати при молярному відношенні 1:1. Методом рентгенофазового аналізу встановлено, що при гідrataції зразків з сульфатами кальцію, магнію та натрію на фоні інтенсивних ліній $\text{Ca}(\text{OH})_2$ проявляються слабкі лінії $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В системі з сульфатом калію замість ліній гіпсу спостерігаються лінії сингеніту $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Характерно, що для механічної суміші $\text{Ca}(\text{OH})_2$ та $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ інтенсивність ліній гіпсу значно зростає. Це свідчить, що у вапняному камені гіпс знаходиться в рентгеноаморфному стані або входить до складу комплексних подвійних сполук. При цьому сингеніт є стабільною фазою, яка зв'язує сульфат калію, тобто виводить його з процесів структуроутворення; в результаті вапняний камінь з часом руйнується. В той же час комплексні рентгеноаморфні складні гідрати типу $n \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot m \text{CaSO}_4 \cdot p \text{H}_2\text{O}$ та $\text{MgSO}_4 \cdot 0,4 \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 0,2 \text{H}_2\text{O}$ є метастабільними. В початковий період вони утворюють плівки на поверхні частинок CaO , а потім розкладаються з виділенням гідроксиду кальцію та двоводного гіпсу в колоїдному стані, який знову може реагувати з новими порціями CaO , що в кінцевому рахунку забезпечує процес його гідратного тверднення.

Методом зустрічної дифузії з водних розчинів CaCl_2 та KOH вирощувались монокристали портландиту без додатку та з додатком 5 мас.% сульфатів кальцію, магнію та натрію. Вирощені кристали характеризуються гексагональним габітусом, але мають різні розміри та форму. Рентгеноспектральним мікроаналізом монокристалів портландиту вздовж площин (0001) не виявлено елементів S, Mg, K, Cl, Na. На поверхні монокристалів у незначній кількості присутній Cl. Дифрактограма монокристалів показує наявність тільки однієї фази - $\text{Ca}(\text{OH})_2$, а ІЧ-спектри - OH-груп, при цьому не фіксуються сульфатні групи. Це свідчить, що кінцевий продукт гідратації CaO - портландит - не утворює твердих розчинів з додатками сульфатів. Разом з тим при цьому може змінюватись форма кристалів, що в свою чергу впливає на міцність вапняного каменю.

Звідси впливає механізм дії додатків сульфатів на процес гідратного тверднення негашеного вапня, що базується на обмеженні його гідратаційної активності комплексними метастабільними рентгеноаморфними сполуками, які з часом розпадаються з утворенням гідроксидів та гіпсу. При гідратації негашеного вапня з додатками сульфатів натрію та магнію двоводний гіпс утворюється в результаті хімічної реакції, а тому має підвищену реакційну здатність. Таким чином, сульфати, взаємодіючи з CaO при гідратації, утворюють проміжні продукти, але не входять до складу кінцевого продукту - кристалів портландиту, тобто виступають каталізаторами процесу гідратного тверднення негашеного вапня.

Основною мікроструктури вапняного каменю гідратного тверднення з додатками LiCl та сульфатів є щільноупаковані кристали гідроксиду кальцію, кількість якого вже після однієї доби досягає 90 мас.%. Цей фактор приводить до швидкого наростання міцності вапняного каменю в ранній період тверднення, але внаслідок процесів перекристалізації та росту кристалів портландиту в сформованій структурі вапняного каменю виникають внутрішні напруження, які обмежують його міцність. Для вапняного каменю з додатком сульфату магнію характерним є утворення великої кількості гелеподібної фази з $\text{Mg}(\text{OH})_2$, яка відіграє роль "амортизатора" та понижує напруження, що виникають у тверднучому вапняному камені. Методом рентгеноспектрального

мікроаналізу досліджено розподіл елементів Ca, S, Mg, P у вапняному камені гідратного тверднення та показано, що додатки концентруються в складі зовнішніх гідратів. Це приводить до формування дрібнодисперсної структури та сприяє збільшенню кількості перешкод на шляху руху дислокацій при утворенні кристалогідратів.

Таким чином, вапняний камінь гідратного тверднення, незважаючи на підвищену щільність (загальна пористість складає 29,3%), має обмеження по міцності внаслідок внутрішніх напружень, які виникають при рості кристалів портландиту. Як свідчать дані ртутної порометрії, в основному (на 80%), поровий простір представлений макропорами розміром від 150 до 850 нм, разом з тим, мезопори (<100 нм), які гальмують розвиток і ріст тріщин у такому камені, є ще в недостатній кількості. Т.В.Кузнецовою на прикладі каменю алюмінатів кальцію показано, що найвища міцність досягається при оптимальному співвідношенні кристалічної та гелеподібної фаз (60...65% кристалічної фази). Одним із шляхів збільшення кількості гелеподібної фази є введення до складу вапняних зв'язаних речовин активних мінеральних додатків.

Дослідження впливу різних мінеральних додатків (опока, доменний гранульований шлак, попіл, вапняк та ін.) показали, що при оптимальній кількості додатку (20...30 мас.%) міцність вапняного каменю гідратного тверднення зростає на 20...50%. Активні мінеральні додатки при взаємодії з $Ca(OH)_2$ утворюють гідросилікати кальцію, тому загальна кількість кристалічної фази в такому камені понижується до 55...65 мас.%. При цьому кристалічна фаза забезпечує початкову міцність вапняного каменю, а гелеподібна сприяє її подальшому зростанню. Тонкодисперсні карбонатні додатки за рахунок утворення зростків з кристалами $Ca(OH)_2$ та епітаксіальних включень модифікують структуру вапняного каменю, що сприяє синтезу його міцності.

Значний практичний інтерес має розробка зв'язаної речовини на основі негашеного вапна і поєдну сухого видалення з додатками ЛСТ та сульфату натрію. На основі експериментальних даних в заданому діалозоні зміни кількісного співвідношення додатків з допомогою математичної обробки на ЕОМ IBM-PC-386 отримані регресійні рівняння міцності зв'язаної речовини. Аналіз одержаних залежностей здійснювався методом двохмірних перерізів повер-

хонь відгуку. В результаті встановлено, що оптимальною кількістю додатку є 4...5 мас.% сульфату натрію та 25...30 мас.% попелу сухого видалення. Дана зв'язна речовина відповідає марці І00 та характеризується гідравлічними властивостями, в той час як відомі склади вапняно-пудоланових цементів, що містять 30 мас.% негашеного вапна, мають меншу міцність.

Регулюючи кількість та вид хімічних і мінеральних додатків, можна одержати також невибухові матеріали для руйнування крихких порід. При цьому необхідною умовою є забезпечення початкової міцності каменю 7...10 МПа, що досягається за рахунок гідратного твердження розроблених вапняних композицій. Встановлено, що використання в якості наповнювачів вапняку, кварцового піску, портландцементного клінкеру приводить до зростання величини тиску розширення від 30 до 40...60 МПа, в той час як активні мінеральні добавки (опока, попіл), навпаки, приводять до його зменшення. Для підвищення ефективності руйнівних композицій показана доцільність використання таблетованих матеріалів, що дозволяє збільшити величину тиску розширення на 10...20 %. Для визначення зусилля тиску, створюваного руйнівним матеріалом, розроблено спеціальний пристрій, який базується на використанні розбірної форми з окремих кілець, динамометра та станини з притисним гвинтом.

Реалізація одержаних результатів у промисловості здійснена шляхом випуску дослідної партії тонкозернистої зв'язної речовини на основі негашеного вапна з додатком попелу сухого видалення Бурятинської ДРЕС та використання її в комплексі з хімічними добавками ЛСТ і сульфату натрію при виготовленні стінових блоків з попелобетону марки 25...50 при середній густині 1400...1500 кг/м³. Стримані камені водостійкі, витримують 25 циклів позмінного заморожування та розмерзання. Простота технології та низька вартість сировинних матеріалів визначають доцільність застосування таких стінових каменів для малоповерхового будівництва.

На Раккеському вапняному заводі (Естонія) в період 1987-1990 рр. випущені партії невибухового руйнівного матеріалу на основі негашеного вапна загальною кількістю 43 т. Промислові випробування на кар'єрі даного заводу показали доцільність використання запропонованої технології для добування товарного каменю та розділення негабаритів. При цьому в порівнянні з вибуховим методом підвищується продуктивність праці на кар'єрі за рахунок більш ефективного використання основного обладнання (зупинка та виве-

дення техніки при проведенні вибухових робіт), зменщується собівартість продукції і покращуються умови праці робітників. Реальний економічний ефект від впровадження складає 78 тис. крб.

Результати промислового використання зв'язних композицій на основі негашеного вапна свідчать про їх ефективність, а також можливість використання техногенних продуктів при виготовленні будівельних виробів та розробці нових руйнівних матеріалів.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Розроблені науково-технічні основи одержання нових ефективних зв'язних речовин та руйнівних матеріалів на основі негашеного вапна з регульованими термінами тужавіння та підвищеною міцністю вапняного каменю за рахунок його гідратного тверднення, які полягають в управлінні процесами раннього структуроутворення негашеного вапна комплексними хімічними добавками поліфункціональної дії та модифікуванні мікроструктури вапняного каменю мінеральними добавками.

2. Встановлені закономірності процесів структуроутворення негашеного вапна з хімічними добавками і в залежності від природи катіона та аніона проведена класифікація електролітів, які забезпечують його гідратне тверднення. Виділена група сульфатів кальцію, магнію, натрію, які в комплексі з лігносульфонатами за рахунок гідратного тверднення негашеного вапна сприяють створенню вапняного каменю з підвищеною міцністю. До другої групи відносяться інші солі кальцію, магнію, натрію та калію, які в результаті обмінних реакцій з гідроксидом кальцію або утворення комплексних подвійних сполук прискорюють кінетику тепловиділення негашеного вапна, що викликає деструктивні явища у вапняному камені та приводить до його руйнування.

3. Теоретично обґрунтований та експериментально підтверджений механізм гідратного тверднення негашеного вапна з добавками ЛСТ та сульфатів, який базується на обмеженні гідратаційної активності негашеного вапна комплексними метастабільними рентгеноаморфними сполуками типу $n\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot m\text{CaSO}_4 \cdot p\text{H}_2\text{O}$ та $\text{MgSO}_4 \cdot 0,4\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 0,2\text{H}_2\text{O}$. Такі гідрати з часом розпадаються з утворенням в колоїдному стані двоводного гіпсу та гідроксидів. Методами рентгеноспектрального мікроналізу монокристалів портландиту встановлена відсутність у його структурі іонів сірки, магнію та натрію. Показано, що сульфати реагують з CaO з утворенням проміжних продуктів, але не вхо-

дять до складу кінцевого продукту - кристалів портландиту, виступаючи каталізаторами процесу гідратного тверднення негашеного вапна.

4. Показано, що комплексні хімічні додатки з ЛСТ і сульфатів внаслідок явища синергізму та гідратного тверднення сприяють покращенню фізико-механічних властивостей вапняного каменю. Методами фізико-хімічного аналізу досліджено фазовий склад та мікроструктуру такого вапняного каменю. Виявлені особливості та закономірності формування структури вапняного каменю гідратного тверднення. Основна гідратна фаза - гідроксид кальцію (90 мас.%) створює зростки із щільноупакованих кристалів портландиту, що в ранній період приводить до швидкого наростання міцності вапняного каменю, але з часом, внаслідок, збільшення кількості та росту кристалів, у сформованій структурі виникають внутрішні напруження, викликаючи деструктивні явища. При введенні $MgSO_4$ додатково утворюється гелеподібний гідроксид магнію, який забезпечує деяку амортизацію внутрішніх напружень та створює вапняний камінь з міцністю 20...25 МПа.

5. Пошаровим рентгенофазовим, термічним та електронно-мікроскопічним методами аналізу досліджено вплив карбонізації на фазовий склад та мікроструктуру вапняного каменю гідратного тверднення у річному віці. Показано, що основною фазою як в центрі так і на поверхні внаслідок формування щільної структури каменю залишається гідроксид кальцію (відповідно 79,4 та 52,8 мас.%). Карбонат кальцію, концентруючись у верхніх шарах (36,5 мас.%), сприяє колюматції пор. Тому процес карбонатного тверднення для зв'язних речовин гідратного тверднення не має такого суттєвого значення, як для виробів на основі гашеного вапна.

6. Показана модифікуюча роль мінеральних додатків (20...30 мас.%) в синтезі міцності вапняного каменю гідратного тверднення. При взаємодії $Ca(OH)_2$ з активними мінеральними додатками утворюються гелеподібні гідросилікати кальцію. При цьому кристалічна фаза забезпечує початкову міцність, а гелеподібна сприяє її подальшому приросту. У річному віці кількість кристалічної фази складає 55...65 мас%, тобто досягається оптимальне співвідношення між кристалічною та гелеподібною фазами, що приводить до зростання міцності вапняного каменю на 20...50 %.

7. Розроблені склади ефективних зв'язних композицій на основі негашеного вапна з регульованими термінами тужавіння. Методом

математичного планування експерименту одержані регресивні рівняння міцності каменю на основі негашеного вапна з додатками попелу сухого видалення, ЛСТ, сульфату натрію та проведена оптимізація складу зв'язної композиції. Показані переваги розроблених зв'язних композицій перед традиційними вапняно-пуццолановими цементами.

8. В залежності від виду, кількості і гранулометрії складових компонентів, досліджено вплив хімічних та мінеральних додатків на величину тиску розширення, що розвивається негашеним вапном після процесу його тверднення, та розроблені склади високо-ефективних композицій для руйнування крихких матеріалів. Розроблено пристрій та спосіб визначення зусилля тиску, що створюється руйнівним матеріалом.

9. Проведено випуск дослідної партії зв'язної речовини на основі негашеного вапна з додатком попелу сухого видалення Бурштинської ДРЕС та показана доцільність її використання при виготовленні стінових блоків з попелобетону. Промислові партії руйнівного матеріалу на основі негашеного вапна випущені на Раккеському вапняному заводі. Реальний економічний ефект від використання невибухового руйнівного матеріалу при добуванні гірських порід, розділенні негабаритів та товарного каменю складає 78 тис.крб. (станом на 1990 рік).

Результати досліджень використані при складанні керівництва з використання невибухових руйнівних засобів.

Основні положення дисертації опубліковані в наступних роботах:

1. Саницкий М.А., Новосад П.В., Захарко Я.М. Механизм кристаллизации порландита в цементном камне // Гидратация и твердение цементов: Тез. докл. и сообщ. Всесоюз. совещ.- Львов, 1981.- С.14.

2. Шпынова Л.Г., Саницкий М.А., Новосад П.В. О стехиометрии продуктов гидратации Ca_3SiO_5 // Изв. вузов. Химия и хим. технология.- 1982.- Т.27.- №.- С.604-606.

3. Шпынова Л.Г., Саницкий М.А., Новосад П.В. Кристаллохимические факторы вяжущих свойств щелочноземельных систем гидратационного твердения // Шлакощелочные цементы, бетоны и конструкции: Тез докл. науч.-практ. конф.- Киев, 1984.- С.148-149.

4. Джимечко Я.Б., Новосад П.В. Электронно-микроскопические исследования разрушения бетонов под действием возрастающей статической нагрузки // Качество и надежность строительных материалов

в сейсмическом строительстве: Тез. докл. школы-семинара молодых ученых.- Кобулетти, 1986.- С.130.

5. Шпынова Д.Г., Якимечко Я.Б., Новосад П.В. Новые строительные материалы на основе оксида кальция и отходов промышленности// Экономия и рациональное использование сырьевых, топливных, энергетических и других материальных ресурсов в строительстве: Тез. докл. респ. конф.- Харьков, 1986.- С.56.

6. Саницкий М.А., Новосад П.В. Структурные превращения при гидратации алюминатов кальция// Укр. хим. журн.- 1988.- №2.- С.118-121.

7. Пути улучшения технологических свойств невзрывного разрушающего материала// Я.Б.Якимечко, П.В.Новосад и др.//Экспресс-информация ВНИИЭСМ.-Сер.7.- 1988. Вып. 6.- С.11-13.

8. Якимечко Я.Б., Новосад П.В. Способ определения усилия расширения при твердении НРС// Экспресс-информация ВНИИЭСМ.- Сер.7.- 1988. Вып. 10.- С.9-10.

9. Руководство по применению невзрывчатых разрушающих средств для разборки строительных конструкций и каменных горных пород// Е.П.Уваров, Я.В.Якимечко, П.В.Новосад и др.// НИИСП Госстроя Украины.- Киев, 1988.- С.59.

10. Свойства оксида кальция, модифицированного гидрофильными добавками/ Я.Б.Якимечко, П.В.Новосад// Тез. докл. респ. конф. "Химия поверхности дисперсных твердых тел". Славск, 1989.- С.164.

11. А.с. 1435559, МКИ С 04 В 7/00. Разрушающий материал/ Я.Б.Якимечко, П.В.Новосад, М.А.Саницкий.- Опубл. 07.11.88. БИ №41.

12. Саницкий М.А., Новосад П.В., Захарко Я.М. Кристаллизация порландита в цементном камне// Деп. рукопись 8728. ВНИИ "Строительство и архитектура"- Вып.1.- 1989.- С.5.

13. Новосад П.В. Термографические исследования невзрывного расширяющего материала// Молодые ученые - отрасли строительных материалов и строительству: Тез. докл. конф. молодых ученых и специалистов.- Белгород, 1989.- С.40.

14. Якимечко Я.Б., Новосад П.В. Установка для автоматической записи давления, создаваемого расширяющими цементами// Экспресс-информация ВНИИЭСМ.- Сер.7.- 1989. Вып. 4.- С.8-10.

15. Новосад П.В. Взаимосвязь микроструктуры и свойств разрушающего материала// Химия и технология силикатных материалов: Тез. докл. конф. молодых ученых и специалистов.- Белгород, 1991.- С.53.

16. Гидратационная активность силикатов кальция/А.А.Пащенко, М.А.Саницкий, Г.А.Шевчук, П.В.Новосад// Укр. хим. журн.- 1990.- Т.56, №8.- С.794-799.

17. Местные цементы с использованием отходов промышленности/ М.А.Саницкий, Х.С.Соболь, П.В.Новосад и др.// Информ. листок о науч.-техн. достижениях 177-91.- Львов, 1991.- 4с.

18. Новосад П.В., Синенькая В.И., Саницкий М.А. Использование фосфогипса в производстве местных бесцементных вяжущих// Утилизация промышленных отходов для производства экологически чистых и эффективных строительных материалов: Тез. докл. респ. науч.-практ. конф.- Ровно, 1991.- С.58.

19. Новосад П.В. Регулювання термінів тушавіння вапняного в'язучого комплексними хімічними додатками// Хімія, технологія речовин і її застосування. Вісник Львів. політехн. ін-ту, №260.- Львів, 1992.- С.80-81.

20. Саницький М.А., Новосад П.В., Тур І.Б. Класифікація хімічних додатків для в'язучих на основі негашеного вапна// Хімія, технологія речовин і їх застосування. Вісник Львів. політехн. ін-ту, №261.- Львів, 1993.- С.77-78.

Підп. до друку 28.04.93. Формат 60x84¹/16.
Папір друк. № 2. Друк. офс. Умовн. друк. арк. 0,75
Умовн. фарб.-відб. 0,75 Обл.-вид. арк. 0,63
Тираж 100 прим. Зам. 76. Безплатно

ЛПІ 290646 Львів-13, Ст. Бандери, 12

Дільниця оперативного друку ЛПІ
Львів, вул. Городоцька, 286

ЛНБ ім. В. Стефаніка
АН України

464957

AB 27.258