

ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА"

ПЕТРУК Марія Петрівна

УДК 666.942.015

**Портландцементи, активізовані полімінеральними та
хімічними додатками**

05.17.11 - Технологія тугоплавких неметалічних матеріалів

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

ЛЬВІВ - 1997

Дисертацією є рукопис

ЛННБ України ім.В.Стефаника



Державному 00751315 (М)

Робота виконана

Науковий керівник

- кандидат технічних наук, доцент
Соболь Христина Степанівна

Науковий консультант

- кандидат технічних наук, доцент
Петровська Надія Іванівна

Офіційні опоненти:

- доктор технічних наук, професор
Третинник Вікентій Юрійович,
інститут колоїдної хімії і хімії води
НАН України ім. Думанського,
зав.відділу фізико-хімічної механіки
дисперсних систем і матеріалів,

- кандидат технічних наук, доцент
Лосик Марія Василівна,
Львівська Академія Мистецтв,
доцент кафедри художнього скла і
кераміки

Провідна установа

Національний Технічний Університет України
(КПІ), кафедра хімічної технології в'язучих
матеріалів, м.Київ.

Захист відбудеться " 1 " грудня 1997р. о 14 годині на
засіданні спеціалізованої вченої ради К 04.06.12 при Державному
університеті "Львівська політехніка" за адресою: 290646, м.Львів - 13,
вул. Ст. Бандери, 12, навчальний корпус 9.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Державного університету
"Львівська політехніка".

Автореферат розісланий " 31 " жовтня 1997р.

Вчений секретар
спеціалізованої ради
кандидат технічних наук

Я.І.Вахула

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи.

Важливим резервом заощадження паливно-енергетичних і матеріальних ресурсів в цементній промисловості України є розширення виробництва портландцементів із зменшеним вмістом клінкерної складової. На відміну від вітчизняної, продукція цементної промисловості найбільш розвинутих країн характеризується широким асортиментом і великою кількістю видомарок цементів, що на практиці реалізується за рахунок виробництва змішаних цементів. Першим кроком в напрямку інтеграції цементної промисловості України в європейські структури є перехід її з 1997 року на нові стандарти.

Зростання випуску портландцементів з обмеженим вмістом клінкеру передбачає більш широке використання мінеральних додатків на основі традиційних і нових видів техногенних матеріалів і відпадків виробництв. При цьому досягається економія палива, зростає випуск цементу без нарощування потужностей обортових печей за рахунок регулювання речовинного складу цементів, розширюється асортимент продукції, спрямованої на задоволення різноманітних потреб будівництва. Зокрема, при цьому з'являється можливість запобігати такому негативному явищу, як невідповідність марочного складу цементів і бетону, яка призводить до невиправданих перевитрат зв'язних. Крім того, виробництво таких цементів в значній мірі дозволяє компенсувати дефіцит високоякісної сировини, сприяє розв'язанню проблеми забруднення довкілля. Але є добре відомим факт, що непомірне збільшення вмісту мінеральних додатків, особливо окремих їх видів, може негативно вплинути на хід процесів структуроутворення цементів, погіршити будівельно-технічні властивості виробів на їх основі.

Тому актуальними з теоретичної і практичної точок зору є дослідження, присвячені вивченню впливу мінеральних компонентів різної природи на процеси гідратації і тверднення цементних і наближених до них систем, а також розробці полімінеральних активізованих портландцементів.

Робота виконана згідно з науково-технічною програмою 7.3.3. "Наукові засади і розроблення сучасних видів силікатних і тугоплавких неметалічних матеріалів різного функціонального призначення" (Постанова Державного комітету України з питань науки та технології №12 від 04.05.1992 р.), а також згідно рішення науково-технічної ради університету "Львівська політехніка" від 03.06.1994 р., протокол № 6.

Мета роботи полягає в розробці теоретичних засад, шляхів і методів одержання портландцементів з підвищеним вмістом мінеральних додатків і покращеними якісними та експлуатаційними властивостями.

Для досягнення мети в роботі були поставлені такі завдання:

- встановити вплив мінеральних додатків різної природи активності на процеси взаємодії в модельних системах на основі вапна;

- дослідити роль різних мінеральних компонентів (пуцоланічних, гідралічних, карбонатних, сульфатних) в процесах структуроутворення портландцементу;

- визначити напрямки активізації портландцементів з підвищеним вмістом мінеральних додатків;

- розробити оптимальні склади портландцементів з вмістом 35 мас% мінеральних додатків, які б відповідали вимогам стандарту до портландцементу класу ПЦ II/ А-III з 20 мас% шлаку;

- вивчити вплив сульфатно-лужних хімічних активізаторів тверднення на властивості полімінеральних портландцементів;

- встановити можливість додаткової механо-хімічної активізації полімінеральних портландцементів.

Наукова новизна

На основі вивчення процесів взаємодії в модельних полімінеральних системах науково обгрунтована і підтверджена можливість одержання портландцементу з підвищеним вмістом мінеральних додатків.

Вперше показано, що при правильному виборі і поєднанні мінеральних компонентів в складі портландцементу відбувається їх взаємна активізація і синергічне підвищення сумарної активності. Встановлено, що при цьому утворюється поряд з гідросилікатами і гідроалюмінатами додаткова кількість структурноактивних AF_m - і AF_t - фаз, представлених гідросульфокарбоалюмосилікатами кальцію. Розроблені оптимальні склади портландцементів, які повинні містити не менше двох різних за природою активності мінеральних складових (гідралічної і пуцоланічної) в поєднанні з карбонатним компонентом.

Показано, що додатковим резервом підвищення активності мінеральних складників цементу і покращення його властивостей є хімічна і механо-хімічна активізація, яка досягається при використанні комплексних сульфатно-лужних додатків.

Практична цінність роботи. Встановлена можливість і доцільність одержання портландцементів з підвищеним на 15 мас.% вмістом мінеральних компонентів, що за фізико - механічними властивостями не поступаються цементу ПЦ II/А-III. Одержання активізованого портландцементу передбачає введення до його складу не менше двох різних за природою активності мінеральних додатків, карбонатного компоненту у поєднанні з сульфатно-лужними активізаторами і може бути реалізоване на діючих цементних заводах без змін існуючих технологічних схем.

Виробничі випробування розроблених портландцементів, проведені на Івано-Франківському ЦШК і в тресті "Івано-Франківськбуд", показали, що при їх виробництві досягається значна економія клінкеру і, відповідно, паливно-енергетичних і сировинних ресурсів, а одержані вироби на основі активізованих портландцементів характеризуються високими якісними та експлуатаційними характеристиками.

Апробація роботи.

Матеріали роботи викладені і обговорені на I Міжнародній конференції “Шлакощелочные цементы и бетоны” (Київ, 1994 р.), на Всеросійському совещанні “Наука и технология силикатных материалов в современных условиях рыночной экономики” (Москва, 1995 р.), на франко-українському науковому семінарі “Хімія цементів і довговічність бетонів” (Сержі-Понтуа, 1996 р.), на Fifth NCB International Seminar on cement and building materials” (New Delhi, 1996), на I(IX) Міжнародному совещанні по хімії і технології цементів (Москва, 1996) та наукових семінарах Державного університету “Львівська політехніка”.

Публікації

На основі результатів досліджень опубліковано 16 наукових праць та отриманий патент України на винахід.

Структура і обсяг роботи

Дисертаційна робота викладена на 148 сторінках машинописного тексту, складається із вступу, літературного огляду, матеріалів і методів досліджень, експериментальної частини, списку використаної літератури (145 найменувань) і додатків та містить 20 малюнків і 29 таблиць.

ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтована актуальність теми дисертації, перераховані найбільш важливі положення роботи, які мають наукову і практичну цінність.

В першому розділі проведений аналітичний огляд літературних джерел, присвячених активним мінеральним додаткам, що використовуються в цементній промисловості. Значна увага приділена природі активності мінеральних додатків, особливостям їх впливу на процеси тверднення портландцементу. Крім цього, розглянуто роль гіпсу і карбонату кальцію у формуванні фазового складу і структури цементного каменю. В роботі опрацьовано джерела, в яких містяться відомості про хімічні добавки та їх модифікуючий вплив на процеси структуроутворення цементів.

В заключній частині огляду літератури сформульовано мету дисертації, визначені завдання, які необхідно було вирішити в ході виконання роботи.

В другому розділі дана характеристика вихідних матеріалів, описані основні методи фізико-механічних досліджень та фізико-хімічного аналізу.

В третьому розділі викладені результати дослідження активності мінеральних додатків різного складу і походження та вивчений їх вплив на властивості модельних систем на основі $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і гіпсу.

Визначення активності додатків проводилося як за існуючими методиками (за водостійкістю, термінами тужавіння і міцністю), так і за

розробленою нами, згідно з якою співвідношення між компонентами модельних систем відповідало співвідношенню фаз в тверднучих цементних системах. Активність оцінювалася за міцністю на стиск, а також інтерпретувалася за допомогою якісного і кількісного рентгенівського аналізу.

Як показує аналіз одержаних результатів, повної кореляції в рівні активності мінеральних складових модельних систем, яка визначається поглинанням вапна і гіпсу та міцністю, не спостерігається (рис.1). Однак, незалежно від методу досліджень, чітко простежується ряд особливостей в механізмі прояву активності різних мінеральних компонентів.

Так, при введенні до складу модельної системи лише одного мінерального компоненту - шлаку або цеоліту спостерігається їх мінімальна активність. Характерно, що шлак більш активно поглинає гіпс, а цеоліт - вапно. Встановлено, що результуюча активність сумішей мінеральних компонентів не підлягає закону адитивності.

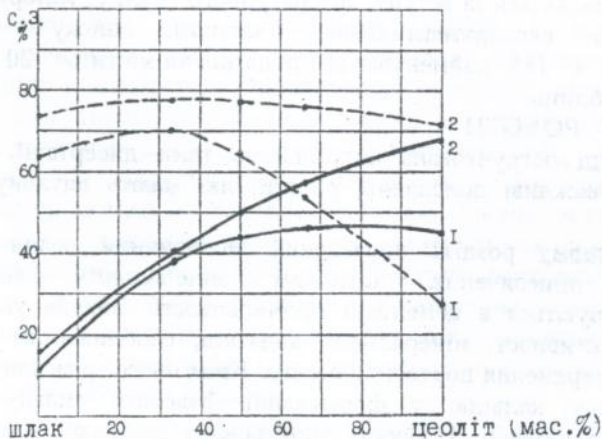


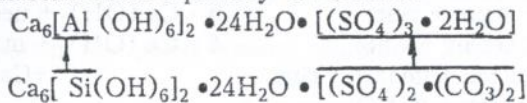
Рис.1. Ступінь зв'язування гідроксиду кальцію і гіпсу мінеральними додатками

— ступінь зв'язування $\text{Ca}(\text{OH})_2$; --- ступінь зв'язування гіпсу
1 - без вапняку; 2 - з 5,0 мас.% вапняку.

Так, використання одночасно двох додатків - шлаку і цеоліту сприяє збільшенню активності суміші. Введення в систему вапняку у всіх випадках підвищує активність мінеральної складової модельної системи. При цьому відзначається більш активне поглинання як вапна, так і гіпсу. Використання одночасно трьох мінеральних додатків - шлаку, цеоліту і вапняку супроводжується подальшим зростанням активності суміші.

Одержані результати можна пояснити, виходячи з припущення про позитивний взаємний вплив мінеральних компонентів різної природи активності. Так, для шлаку характерний гідравлічний тип тверднення, який чітко виявлений в присутності вапна і гіпсу, що виконують роль збудників процесу гідратації. Встановлена пуцоланічна природа активності цеоліту, основний мінерал якого - клиноптилоліт, на відміну від поширених активних мінеральних додатків, характеризується кристалічною будовою. Внаслідок його взаємодії з вапном і гіпсом утворюються гексагональні гідроалюмінати, гідросульфалюмінати і гідросилікати кальцію.

Одночасне введення в модельну систему шлаку і цеоліту дещо змінює механізм її гідратації. Цеоліт в даному випадку виступає не лише як самостійний мінеральний компонент, але і як своєрідний активізатор тверднення шлаку, що досягається за рахунок виділення в рідку фазу іонів Na^+ та OH^- , які є продуктами іонного обміну. Крім того, цеоліт як джерело активного Al_2O_3 в системі, зв'язуючись з гіпсом, утворює додаткову кількість гідросульфалюмінату кальцію і підвищує її міцність. Особливу цікавість викликає підвищення активності змішаних карбонатомістких мінеральних додатків. Маючи на увазі повну відсутність активності, яка визначається стандартними методиками, вапняк відносять до додатків мікронаповнювачів. Але як показують одержані результати, він, не маючи власної активності, активізує процеси гідратації і тверднення всіх досліджуваних складів, а особливо складу, який містить одночасно шлак і цеоліт. Встановлено, що в присутності вапняку на дифрактограмах з'являються лінії гідрокарбоалюмінату кальцію $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$. Крім того, виступаючи підкладкою для кристалізації гідратних новоутворень, вапняк прискорює гідратацію і забезпечує добре зчеплення між складовими каменю (рис.2). Звертає на себе увагу значне підвищення інтенсивності і роздвоєння лінії в області $2\theta=8^\circ$. Це можна пояснити утворенням в цих умовах еtringітоподібної фази таумаситу $\text{Ca}_6[\text{Al}, \text{Si}(\text{OH})_6]_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O} \cdot [(\text{SO}_4)_3]_{(2)} \cdot (\text{CO}_3)_{(2)} \times 2\text{H}_2\text{O}$. За Тейлором, ця сполука має кристалохімічну близькість до еtringіту, і при введенні в систему одночасно різних іонів можливе заміщення Al^{3+} на Si^{4+} , а SO_4^{2-} на CO_3^{2-} з утворенням власне еtringіту, таумаситу і карбонатомісткого еtringіту за схемою:



Утворення таумаситу інтенсифікує процеси раннього структуроутворення. Характерно, що ця сполука є метастабільною і через 28 діб практично зникає, але її внесок в розвиток процесів гідратації і тверднення на ранніх стадіях є очевидним.

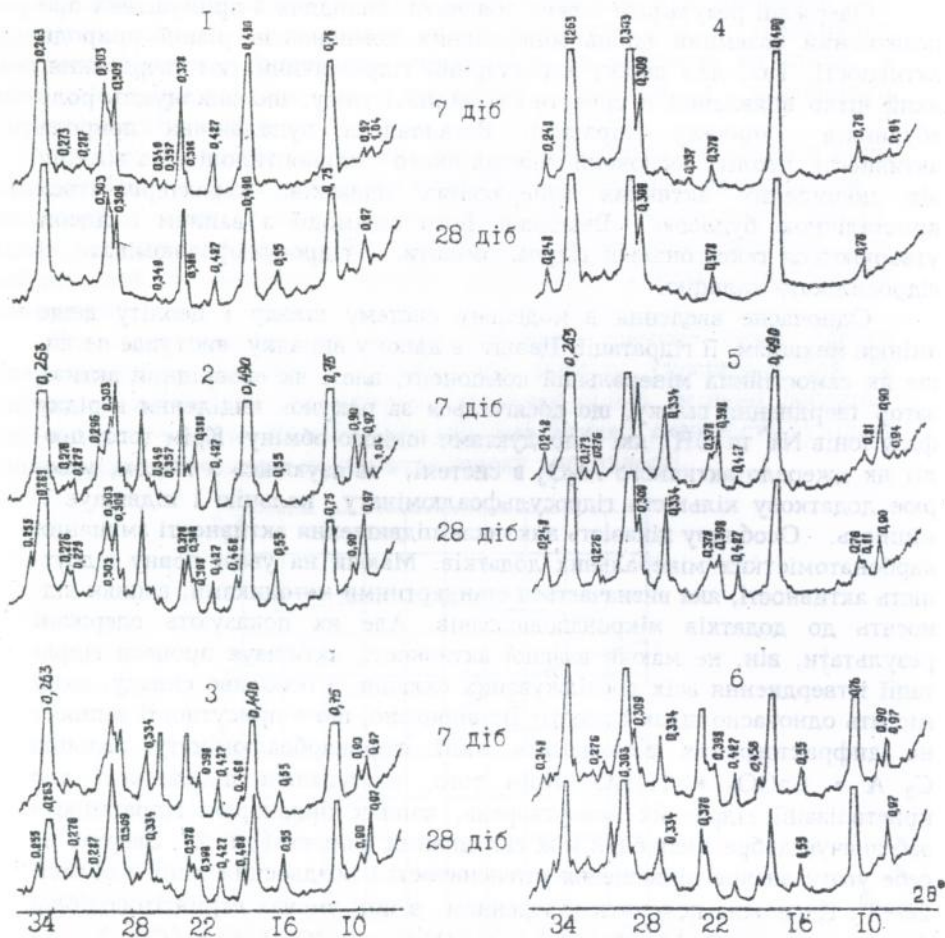


Рис. 2. Дифрактограми продуктів взаємодії модельних систем

- | | |
|---|---|
| 1 - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + шлак + гіпс; | 5 - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + цеоліт + CaCO_3 ; |
| 2 - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + цеоліт + гіпс; | 6 - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + шлак + цеоліт + CaCO_3 + гіпс |
| 3 - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + шлак + цеоліт + гіпс; | |
| 4 - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + шлак + CaCO_3 ; | |

Таким чином, в досліджених полімінеральних системах кожен з компонентів відіграє роль активного мінерального додатку, і що найголовніше, сприяє при цьому більш повному прояву активності іншими компонентами системи. Це дозволяє зробити висновок про взаєм-

ну активізацію і синергічне підсилення сумарної активності додатків в системах на основі вапна і гіпсу, які містять гідравлічний, пуцоланічний і карбонатний компоненти. Отже, утворення поряд з гідросилікатами і гідроалюмінатами структурноактивних AF_m - і AF_t - фаз в мінеральній неклінкерній частині цементу є додатковим резервом підвищення міцності портландцементу з додатками за рахунок одночасного використання кількох додатків різної природи активності.

Четвертий розділ присвячений дослідженню впливу різних мінеральних компонентів на процеси структуроутворення портландцементу. З цією метою проведені фізико-механічні і рентгенофазові дослідження портландцементів з додатками шлаку, цеоліту, опоки, вапняку і гіпсу, як відповідно гідравлічного, пуцоланічного, карбонатного і сульфатного компонентів. Встановлено, що міцність портландцементів, одержаних на базі контрольного складу, який містить 20 мас. % шлаку, шляхом додаткового введення 15 мас.% комбінацій різних мінеральних компонентів, у всі терміни зменшується повільніше, ніж цього можна було б очікувати, примаючи до уваги кількість введених додатків (табл.1). Так, опока спричиняє зменшення міцності на 9-25%, цеоліт на 4-16%, а поєднання їх з вапняком на 6-18% та 1-9% відповідно.

Таблиця 1

Вплив мінеральних додатків на властивості портландцементів
(склад 1:0, зразки 2x2x2 см, нормальні умови тверднення)

Склад портландцементу, мас. %					Н.Г, %	Терміни тужавіння, год - хв.		Границя міцності на стиск, МПа, через діб		
клінкер	шлак	цеоліт	опока	вапняк		початок	кінець	3	7	28
80	20	-	-	-	23	3-35	4-30	33	51	72
70	20	10	-	-	26	1-30	2-50	28	49	69
70	20	-	10	-	25	1-20	2-20	25	44	66
65	20	10	-	5	24	1-10	2-05	30	50	73
65	20	-	10	5	23	0-55	1-30	27	44	68

Примітка. У всі склади при розмелюванні вводилося 5 мас.% гіпсу.

Показано, що позитивна роль карбонатного компоненту у формуванні міцності цементного каменю полягає не тільки в утворенні структурноактивних гексагональних AF_m - фаз, але і в так званому ефекті "дрібних порошоків". Він викликає розсuv зерен тверднучої системи, що при підвищеному фактичному водоцементному відношенні і відведенні продуктів гідратації із зони реакції, приводить до прискорен -

ня реакцій гідратації.

Приймаючи до уваги роль гіпсу, як класичного сповільнювача термінів тужавіння, досліджувався його вплив на процеси раннього структуроутворення і міцність полімінеральних цементів. Встановлено, що ступінь його впливу на ці процеси визначається видом мінеральних додатків. В присутності шлаку відзначається відтягування початку тужавіння, а опоки і цеоліту - прискорення порівняно з цементом без додатків. Вплив гіпсу на міцність цементу також залежить від виду мінерального додатку. Найбільш активним є вплив на шлакомісні системи, що добре корелює із ступенем зв'язування гіпсу, дещо меншим - в системах з цеолітом і мінімальним - з опокою. Тобто, всі добавки умовно можна розділити на дві групи: до першої належать додатки, які вступають в хімічну взаємодію з гіпсом (шлак і цеоліт) і утворюють зазначені структурноактивні AF_t - фази, а до другої - які прямо не взаємодіють з гіпсом (опока).

Оптимальне співвідношення між компонентами цементу, встановлене за допомогою математичного планування експерименту, становить (мас.%): шлаку - 20; цеоліту - 10; вапняку - 5; гіпсу - 5 (рис.3).

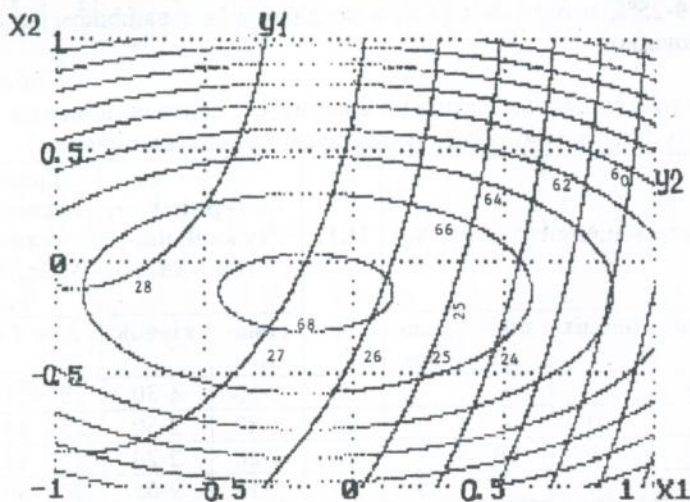


Рис.3. Криві відгуку нормальної крутості цементного тіста (Y_1) та міцності (Y_2) через 28 діб тверднення
 X_1 - співвідношення "шлак - цеоліт"; X_2 - вміст вапняку.

Таким чином, встановлено, що до складу активізованого портландцементу повинно входити не менше двох різних за природою активності мінеральних додатків (гідралічної і пуцоланічної дії) у поєднанні з карбонатним і сульфатним компонентами. В цьому випадку спостерігається найбільш повна взаємна активізація всіх компонентів цементної системи.

Одержані результати дозволяють більш широко глумачити поняття активних мінеральних додатків до портландцементу. На нашу думку, ними можна вважати неорганічні матеріали природного і штучного походження, які після тонкого розмелювання мають здатність вступати в хімічну взаємодію з продуктами гідратації і іншими складниками портландцементу, модифікуючи його властивості.

В п'ятому розділі показано, що додатковим резервом активізації процесів гідратації і тверднення портландцементів є використання хімічних додатків, наприклад відпадків нафтохімічного і целюлозно-паперового виробництв, а саме: сульфату натрію (СН) - твердого продукту сульфатних вод виробництва синтетичних жирних кислот, який містить Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , СЖК; вуглеводнево - лігнінового додатку (ВЛД), до складу якого входять Na_2CO_3 , Na_2S , а також органічні високомолекулярні сполуки; пластифікатора форміатного (ПФ), який складається з форміату натрію і поліспиртів. Дослідження кінетики раннього і пізнього структуроутворення цементів показали, що вони за механізмом дії належать до додатків поліфункціональної дії, і дозволили вибрати оптимальні склади: ПФ - 0,4 мас.%; ВЛД - 0,2 мас.% СН - 1 - 2 мас.% (рис.4).

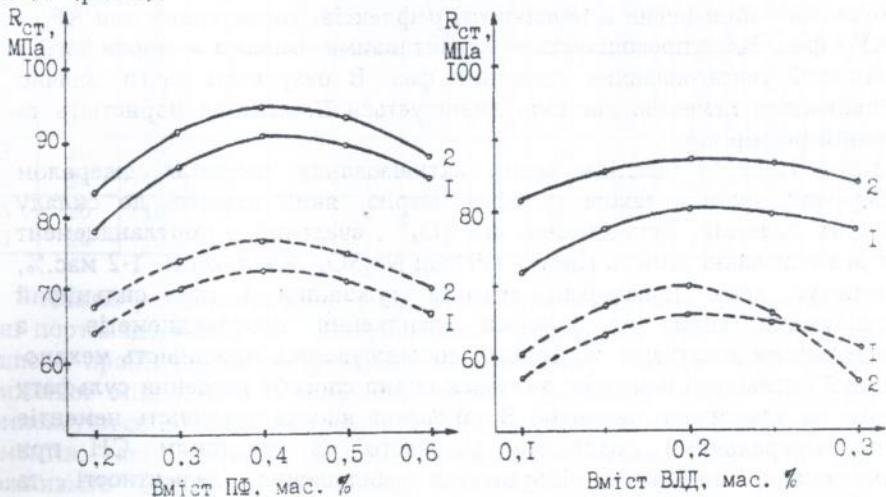


Рис.4. Вплив хімічних додатків на міцність портландцементів (мас. %):

1 - клінкер - 80, шлак - 20, гіпс - 5;

2 - клінкер - 65, шлак - 20, цеоліт - 10, вапняк - 5, гіпс - 5.

--- 7 діб тверднення; — 28 діб тверднення

Дослідженнями встановлено, що механізм дії комплексних додатків ПФ+ СН і ВЛД + СН в системі не може бути зведений лише до традиційного прискорююче-пластифікуючого ефекту. Встановлено, що в присутності досліджених лугомістких додатків відбувається також активізація мінеральних складників цементу.

Згідно теорії ґрунтосилікатів і шлаколужних зв'язних, під дією Na_2SO_4 , NaOH , Na_2S відбувається сульфатно - лужне збудження шлаку, глинистих компонентів мінеральних додатків з подальшою їх взаємодією і з утворенням гідроалюмосилікатів. В досліджуваному випадку це знаходить своє відображення в збільшенні міцності цементів з мінеральними додатками за рахунок підвищення активності останніх, особливо в перші 7 діб тверднення. Крім цього, сульфат натрію, що входить до складу активізаторів тверднення, прискорює гідратацію силікатних фаз клінкерної складової, що сприяє виділенню додаткової кількості гідрооксиду кальцію, який також викликає збудження мінеральних додатків. В результаті активізуючої дії досліджуваних сульфатно-лужних додатків вдається суттєво підвищити міцність змішаних портландцементів.

Тобто, введення комплексних хімічних лугомістких активізаторів тверднення дозволяє повністю компенсувати відзначене падіння міцності цементу, викликане зменшенням в ньому частки клінкерної складової, а також досягти найбільш повної реалізації зв'язних властивостей. Встановлено, що в присутності додатків внаслідок сульфатно-лужного збудження алюмосилікатних фаз мінеральної складової цементу, відбувається збільшення інтенсивності рефлексів, характерних для AF_m - і AF_t - фаз. Це супроводжується сприятливими змінами в морфології і стабілізації гексагональних гідратних фаз. В результаті цього значно ущільнюється цементна система, зменшується її загальна пористість та середній розмір пор.

Крім гіпсу, в досліджуваних активізованих цементах джерелом сульфатних іонів є також сульфат натрію, який входить до складу хімічних додатків. Встановлено, що SO_4^{2-} , введений в портландцемент при розмелюванні замість гіпсу у вигляді Na_2SO_4 в кількості 1-2 мас.%, забезпечує дещо прискорені терміни тужавіння і має сильніший активізуючий вплив на процеси тверднення портландцементів з мінеральними додатками. Крім того, досліджувалась можливість механохімічної активізації цементів: вивчався вплив способу введення сульфату натрію на властивості цементів. Встановлена висока чутливість цементів з полімінеральними додатками до нього. З введенням СН при розмелюванні цементу відбувається збільшення дефектності та аморфізація поверхневих шарів частинок, що підвищує реакційну здатність мінеральних додатків, які піддаються розмелюванню. Тому цей спосіб забезпечує активізацію цементу набагато ефективніше ніж при введенні СН з водою замішування (табл.2).

Таким чином, встановлена можливість додаткової хімічної і механохімічної активізації полімінеральних портландцементів з сульфатно - лужними додатками.

В шостому розділі представлені результати апробації активізованих портландцементів, яка здійснювалася на Івано-Франківському ЦШК шляхом сумісного розмелювання контрольного ПЦ II/A-III та розроб -

лених цементів до питомої поверхні 300 м²/кг. З метою додаткового модифікування цементів вводилися комплексні хімічні добавки.

Таблиця 2

Вплив хімічних добавок та способу їх введення на властивості портландцементів
(тісто 1:0, зразки 2x2x2 см, нормальні умови тверднення)

Склад зв'язного, мас. %						Вид і кількість додатків, мас. %		Н.Г. %	Границя міцності на стиск, МПа, через діб			
клинкер	шлак	цеоліт	вапняк	гіпс	СН	ПФ	СН		3	7	28	180
80	20	-	-	5	-	-	-	23	32,6	51,2	72,4	98,2
80	20	-	-	5	-	0,4	1,0	21	38,4	60,5	78,1	106,3
80	20	-	-	5	-	0,4	2,0	20	40,5	70,3	81,3	115,5
65	20	10	5	5	-	-	-	24	28,0	50,7	71,2	106,5
65	20	10	5	5	-	0,4	1,0	22	40,4	67,2	84,6	110,7
65	20	10	5	5	-	0,4	2,0	21	44,1	72,8	91,4	117,8
65	20	10	5	-	-	-	-	25	20,2	45,5	59,2	65,6
65	20	10	5	-	-	0,4	1,0	23	35,4	59,0	72,1	85,0
65	20	10	5	-	-	0,4	2,0	22	37,2	65,6	80,2	90,5
65	20	10	5	-	1	-	-	24	34,2	53,2	69,4	92,4
65	20	10	5	-	1	0,4	-	22	41,2	68,7	86,1	112,5
65	20	10	5	-	2	-	-	23	37,5	58,1	77,4	110,3
65	20	10	5	-	2	0,4	-	21	45,5	74,2	93,1	120,4

Аналіз результатів проведених випробувань свідчить, що активізовані портландцементи з мінеральними добавками за показниками міцності практично не поступаються контрольному марки 400. Деяке зниження міцності в початковий період тверднення даних цементів компенсується подальшим зростанням їх міцності в часі, особливо для цементів, які містили цеоліти. Введення хімічних добавок дає можливість додаткової активізації мінеральної складової портландцементів і приводить до зростання міцнісних показників.

Розроблені портландцементи з мінеральними добавками були перевірені в бетонах. Активізація тверднення бетонів на розроблених цементах з мінеральними добавками проводилася шляхом введення хімічних добавок з водою замішування та при розмелюванні цементу (рис.5).

Бетонні суміші на активізованих портландцементях з модифікаторами тверднення характеризувалися підвищеною пластичністю, легковкладністю, зниженими водовідділенням і розшаруванням. Використання таких

портландцементів дозволяє спрямовано керувати кінетикою структуроутворення цементного тіста і бетонної суміші, що в свою чергу, дає можливість регулювати і основні фізико-механічні параметри затвердлого бетону. Аналізуючи міцнісні показники бетонів на активізованих портландцементях, встановлено, що хімічні добавки, введені з водою замішування, значно активізують процеси гідратації, і вже на 7 добу тверднення бетон набирає міцність, що перевищує міцність контрольного складу на 8 - 25 %.

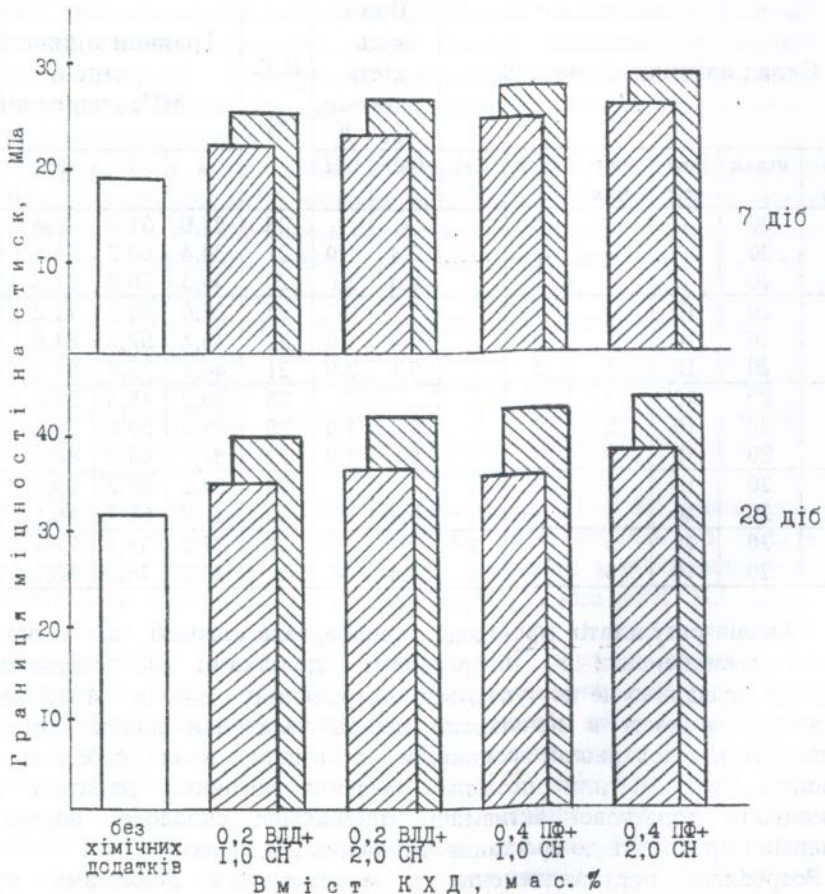


Рис.5. Міцність бетону на портландцементях, активізованих мінеральними та хімічними добавками (склад 1:1,6:3,5; В 20; ОК = 4см.)

▨ - СН з водою замішування; ▩ - СН при розмелюванні

Введення сульфату натрію при розмелюванні цементу за рахунок додаткової активізації його мінеральної складової сприяє подальшому

підвищенню міцності бетону на цих цементах в поєднанні з обома пластифікуючими додатками у всі терміни тверднення.

Проведений техніко-економічний розрахунок портландцементу, активізованого полімінеральними та хімічними додатками показав, що вихід цементу з 1 тони клінкеру збільшується на 300 кг, а собівартість його знижується на 20%. Це свідчить про економічну доцільність виробництва активізованого портландцементу і його конкурентну спроможність.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Показана принципова можливість одержання портландцементів, які характеризуються оптимізованим якісним і кількісним речовинним складом з одночасним використанням сульфатно-лужних хімічних додатків.

2. Експериментально показано, що до складу активізованого цементу при розмелюванні повинно вводитися не менше двох різних за природою активності мінеральних додатків (гідралічної і пуцоланічної дії) у поєднанні з карбонатним і сульфатним компонентами. При вмісті мінеральної складової 35 мас.% він за своїми властивостями не поступається, а за окремими показниками перевищує портландцемент ПЦ II/A-III, що містить 20 мас.% шлаку (ДСТУ Б В. 2.7-46-96).

3. Додаткове введення комплексних хімічних сульфатно-лужних активаторів тверднення дозволяє компенсувати зменшення міцності портландцементу з додатками, викликане зменшенням вмісту в ньому клінкерної складової, досягти найбільш повної реалізації зв'язних властивостей і відкриває можливості економії цементу в бетонах.

4. Встановлено, що при використанні у зв'язних системах декількох різних за видом і походженням мінеральних додатків, їх сумарна активність не підпорядковується закону адитивності, а спостерігається їх взаємна активізація, що супроводжується утворенням поряд з гідросилікатами і гідроалюмінатами додаткової кількості структурно-активних AF_m - і AF_t - фаз.

5. На основі даних комплексного фізико-хімічного аналізу встановлено, що у формуванні AF_m - фаз велика роль належить карбонатному компоненту, який, крім того, прискорює гідратацію силікатних фаз клінкеру. AF_t - фази в таких системах представлені гідросульфокарбоалюмосилікатами кальцію змінного складу.

6. Експериментально встановлено, що активними мінеральними додатками до портландцементу можна вважати неорганічні матеріали природного і штучного походження, які після тонкого розмелювання здатні вступати в хімічну взаємодію з продуктами гідратації та іншими складниками портландцементу.

При дослідженні модельних полімінеральних систем, а також систем "портландцементний клінкер - гідралічний - пуцоланічний - карбонатний - сульфатний додатки" встановлено, що кожен з компонентів відіграє роль активного мінерального додатку і сприяє більш пов-

ному прояву активності іншими компонентами системи, що свідчить про взаємну їх активізацію.

8. Дослідження кінетики раннього і пізнього структуроутворення полімінеральних цементів з комплексними хімічними додатками показали, що в їх присутності, крім традиційного пластифікуюче - прискорюючого ефекту, спостерігається також сульфатно-лужна активізація мінеральних складників цементу.

9. Встановлена доцільність додаткової механо-хімічної активізації полімінеральних портландцементів, яка досягається шляхом введення хімічних сульфатно-лужних додатків в процесі розмелювання цементу.

10. Активізовані портландцементи з полімінеральними додатками пройшли апробацію на Івано-Франківському ЦШК і були впроваджені в умовах тресту "Івано-Франківськбуд". При цьому вихід цементу з 1т клінкеру зростає на 15%, а його собівартість знижується на 10,58 грн. Використання розроблених цементів в бетонах дозволяє зекономити 6 грн. на 1м³.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ

1. Боднар Ю.В., Петрук М.П., Хоміцький І.С. Енерго - та ресурсозберігаюча технологія у виробництві збірного залізобетону: Вісник Львівського політехнічного інституту. Хімія, технологія речовин та їх використання.- Львів: Вища школа, 1990 -№ 241- С.103-105.
2. Соболев Х.С., Петрук М.П., Мельник В.М. Резервы экономии цемента // Строительные материалы и конструкции, 1990.- № 2.- С. 27.
3. Петрук М.П. Шляхи зменшення витрат цементу в бетонах за рахунок використання комплексних хімічних добавок: Вісник Львівського політехнічного інституту. Хімія, технологія речовин та їх використання. - Львів: Вища школа, 1992 -№ 260 - С. 65- 67.
4. Соболев Х.С., Петровська Н.І. Петрук М.П. Підвищення міцності багатокомпонентних безгіпсових портландцементів шляхом використання хімічних добавок: Вісник Державного університету "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх використання. - Львів: Вища школа, 1993 - № 270 - С. 91- 93.
5. Соболев Х.С., Захарко Я.М. Петрук М.П. Використання техногенних продуктів для одержання змішаних цементів: Вісник Державного університету "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх використання.- Львів: Вища школа, 1994 - № 276 - С. 144.
6. Соболев Х.С., Петровская Н.И., Захарко Я.М. Петрук М.П. Модифицирующее влияние щелочесодержащих техногенных продуктов на свойства многокомпонентных портландцементов // I Международная конференция "Шлакощелочные цементы и бетоны".- Том I.- Киев.- 1994. -С. 311-317.

7. Соболев Х.С., Захарко Я.М., Петрук М.П. Перспективи використання багатокomпонентних портландцементів. Вісник Державного університету "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх використання.- Львів: Вища школа, 1995- №285- С.144.
8. Activation of the hardening of multicomponent cements with the help of polyfunctional admixtures/ Sobol' C.S., Petruk M.P., Petrovskaya N.I., Fedun B.V., Melnyk S.K.// Fifth NCB International Seminar on cement and building materials.- New Delhi.- 1996.- Vol. 3.- P. XI-83 - XI-87.
9. Соболев Х.С., Петровська Н.І., Захарко Я.М., Петрук М.П. Вплив модифікаторів на процеси структуроутворення і тверднення багатокomпонентних портландцементів// Франко-український науковий семінар "Хімія цементів та довговічність бетонів".- Сержі-Понтуаз.- 1996.-С. 22-26.
10. Соболев Х.С., Петрук М.П. Ефективні бетони з використанням техногенних продуктів і відходів виробництва// Франко-український науковий семінар "Хімія цементів та довговічність бетонів". - Сержі-Понтуаз. - 1996.- С. 27-31.
11. Соболев Х.С., Петровская Н.И., Захарко Я.М. Петрук М.П. Пути активации процессов гидратации и твердения многокомпонентных портландцементов// Тезисы докладов Всероссийского совещания "Наука и технология силикатных материалов в современных условиях рыночной экономики".- М.: 1995.- С.66.
12. Соболев Х.С., Петровская Н.И., Мельник С.К., Петрук М.П. Особенности гидратации многокомпонентных цементов с минеральными добавками различной природы и активности// Тезисы докладов I Международного (IX Всесоюзного) совещания по химии и технологии цементов.- М.: 1996.- С.131-132.
13. Соболев Х.С., Петрук М.П., Доскач Я.В. Исследование свойств бетона на многокомпонентных цементах с комплексными химическими добавками// Тезисы докладов и выступлений на Межреспубликанском семинаре - совещании и коммерческой ярмарке "Практическая реализация Межгосударственной программы использования попутно добываемого сырья Ангрэнского каолино-угольного месторождения, включая спецуголь, золы, золошлаков ТЭС, фосфогипса и других отходов на 1991-1995 годы и на перспективу до 2005 года силами государственных и предпринимательских предприятий".- Ангрэн.- 1991.- С. 24.
14. Соболев Х.С., Петрук М.П., Доскач Я.В. Швидкотвердіючі бетони з використанням відходів хімічних виробництв// Тезисы докладов областной научно-технической конференции студентов и молодых ученых "Химия, химическая технология, химическое машиностроение".- Днепропетровск.- 1991.- С. 106.
15. Многофункциональная комплексная добавка в бетоны на основе побочных продуктов промышленности/ Саницкий М.А., Соболев Х.С., Боднар Ю.В., Шийко О.Я., Шевчук Г.Я., Петрук М.П., Мельник В.М., Конюх И.Е.- Львовский МТЦНТИ, 1990, Информационный листок.

16. Местные цементы с использованием отходов промышленности / Саницкий М.А., Боднар Ю.В., Синенькая В.И., Соболев Х.С., Мельник В.М., Петрук М.П., Новосад П.В. - Львовский МТЦНТИ, 1991, Информационный листок.
17. Пат. 3398 України С04В7/00, С04В22/00. В'язуче для бетонів. / М.А.Саницький, Ю.В.Боднар, Г.Я.Шевчук, І.Й.Бобик, Ю.А.Лоскутов (RU), Б.В.Федунь, Р.В. Смицнюк, М.П.Петрук. - Опубл. 15.06.94. - Зс.

Петрук М.П. Портландцементи, активізовані полімінеральними та хімічними додатками. - Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.11 - технологія тугоплавких неметалічних матеріалів. Державний університет "Львівська політехніка", Львів, 1997.

Дисертаційна робота присвячена розробці шляхів і методів одержання активізованих портландцементів з підвищеним вмістом мінеральних додатків з метою покращення їх якісних та експлуатаційних характеристик.

Досліджено вплив мінеральних додатків різної природи активності на процеси взаємодії в модельних системах на основі вапна і на процеси структуроутворення портландцементу. Розроблено оптимальні склади портландцементів з підвищеним до 35 мас. % вмістом мінеральних додатків, які відповідають вимогам стандарту до портландцементу класу ПЦ II / А-Ш. Вивчено вплив сульфатно - лужних активізаторів тверднення на властивості полімінеральних портландцементів та встановлено можливість додаткової механо - хімічної активізації останніх. Показана ефективність розроблених портландцементів у виробничих умовах.

Ключові слова: активізація, портландцемент з мінеральними додатками, комплексні хімічні додатки.

Петрук М.П. Портландцементы, активизированные полиминеральными и химическими добавками. - Рукопись.

Диссертация на соискание научной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 - технология тугоплавких неметаллических материалов. Государственный университет "Львовская политехника", Львов, 1997.

Диссертационная работа посвящена разработке путей и методов получения активизированных портландцементов с повышенным содержанием минеральных добавок с целью улучшения их качественных и эксплуатационных характеристик.

Исследовано влияние минеральных добавок различной природы активности на процессы взаимодействия в модельных системах на основе известняков и на процессы структурообразования портландцемента. Разрабо-

таны оптимальные составы портландцементов с повышенным до 35 мас. % содержанием минеральных добавок, которые соответствуют требованиям стандарта к портландцементу класса ПЦ II / А-III. Изучено влияние сульфатно - щелочных активизаторов твердения на свойства полиминеральных портландцементов и установлена возможность дополнительной механо - химической активизации последних. Показана эффективность разработанных портландцементов в производственных условиях.

Ключевые слова: активизация, портландцемент с минеральными добавками, комплексные химические добавки.

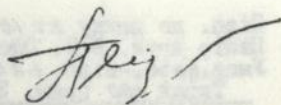
Petryk M.P. Portland Cements Activated by Polimineral and Chemical Agents.-Typescript.

This is for the degree of Candidate of Science on the speciality 05.17.11. - Technology of refractory non - metallic materials. State University "Lviv Polytechnic".

The dissertation work is devoted to the development of ways and methods of obtaining activated portland cements with increased content of mineral agents in order to improve their qualitative and operating characteristics.

The influence of mineral agents of different nature of activity on the processes of interaction in model systems and on the processes of structure formation of portland cements has been studied. Optimum compositions of portland cements with increased to 35 mass % contents of mineral agents corresponding to the requirements of standards to portland cements of ПЦ II/A-III grade have been worked out. Influence of sulphate - alkali hardening activator on the properties of polymineral portland cements has been studied and the opportunity of their extra mechanical-chemical activation has been found. The effectiveness of developed portland cements in working conditions has been shown.

Key words: activation, portland cements with mineral agents. complex chemical agents.



424/119

Ав 38.753

Ав 38.753

Підп. до друку 28 10 97 . Формат 60x84¹/₁₆
Папір друк. № 2. Офф. друк. Умов. друк. арк. 1.25
Умов. фарб.-відб. 1.25 Умовно-видав. арк. 1.1*

Тираж 100 прим. Зам. 0112 . Безплатно

ДУЛП 290646 Львів-ІЗ, Ст.Бандери, І2

Дільниця оперативного друку ДУЛП
Львів, вул. Городоцька, 286