

УДК 666.9.015

Дворкін Л. Й., д.т.н., проф., Дворкін О. Л., д.т.н., проф.,
Гарніцький Ю. В., к.т.н., доцент, Марчук В. В., аспірант,
Чорна І. В., аспірант (Національний університет водного
господарства та природокористування, м. Рівне)

ВПЛИВ ДИСПЕРСНИХ НАПОВНЮВАЧІВ НА СКЛАД І СТРУКТУРУ ЦЕМЕНТІВ НИЗЬКОЇ ВОДОПОТРЕБИ

Наведені результати дослідження впливу дисперсних наповнювачів на склад і структуру цементів низької водопотреби з добавками доменного гранульованого шлаку, золи-виносу та пилу клінкеро-ривпалювальних печей.

Ключові слова: зола-винос, доменний гранульований шлак, пил-винос, рентгенофазовий аналіз, цементи низької водопотреби.

Портландцемент залишається на даний час одним з найбільш вживаних будівельних матеріалів, однак в процесі його виробництва виділяється значна частина CO_2 , в результаті розкладання вапняку при випалі цементного клінкеру. Кіотський Протокол, до якого приєдналася Україна, передбачає зниження обсягу викидів в атмосферу парникових газів, найважливішим компонентом яких є вуглекислий газ. Рациональним вирішенням даної проблеми є використання високонаповнених шлакопортландцементів та пуцоланових цементів поліпшеної якості, а також цементів низької водопотреби (ЦНВ). Однак застосування двох перших видів супроводжується рядом недоліків – невисока швидкість набору міцності, особливо при низькотемпературній тепловолігній обробці, тривалі її терміни, знижена морозо- і корозійна стійкість та підвищена усадка бетонів на їх основі. Високоміцні бетони на таких в'язучих можливо отримати при їх підвищеній витраті, що в свою чергу є не завжди економічно вигідним. В свою чергу використання ЦНВ дозволяє економити до 70% клінкеру у в'язучому при їх активності понад 50 МПа та міцності бетонів на їх основі понад 60 МПа [1, 2]. Використання в якості мінеральних наповнювачів тонкодисперсних відходів промисловості, таких як пил- та зола-винос дозволяє максимально здешевити дані в'язучі. Тому враховуючи ці факти, а також високу енергоємність виробництва цементного клінкеру проблеми зниження витрати та раціонального використання цементного клінкеру залишаються актуальними.

Механічні властивості цементного каменю і бетону суттєво залежать не тільки від хімічного складу гідратованого цементу, а також від складу та структури продуктів гідратації, тому необхідно мати ґрунтовне уявлення про їх. На будь-якій стадії гідратації цементний камінь складається з різних гідратних новоутворень, які в цілому відносять до гелю, кристалів $\text{Ca}(\text{OH})_2$, деяких другорядних компонентів та негідратованого цементу.

Метод рентгенофазового аналізу (РФА) – це універсальний і швидкий метод аналізу, який вже давно і досить успішно застосовується в широкому спектрі наукових досліджень.

Речовинний і мінералогічний склади ЦНВ досить різноманітні, що значно ускладнює проведення аналізу. Однак, незважаючи на складності РФА дозволяє з певною точністю судити про протікання тих чи інших процесів у в'язучих і робити висновки про присутність тих чи інших кристалічних фаз [3].

Рентгенографічний аналіз проводився з метою вивчення впливу виду наповнювачів ЦНВ та їх кількості, типу суперпластифікатора (СП) на процеси структуроутворення досліджуваних в'язучих.

Дослідження проводили для ЦНВ, де в якості активних мінеральних добавок використовували золу-виносу Бурштинської ТЕС, пил-виносу ПАТ «Волинь-Цемент» та доменний гранульований шлак Криворізького комбінату, а також суперпластифікатори – С-3 нафталінформальдегідного типу та Sika VC225 полікарбоксилатного типу. В ході досліджень виготовляли 7 зразків різного складу. Всі зразки були виготовлені на основі портландцементного клінкеру (ПЦ-I-500) виробництва ПАТ «Волинь-Цемент» з наступним мінералогічним складом: C_3S – 57,1%; C_2S – 21,27 %; C_3A – 6,87%; C_4AF – 12,19%. Хімічний склад мінеральних компонентів ЦНВ наведений в табл. 1. В'язуче виготовляли спільним помелом клінкеру, мінеральних наповнювачів та хімічних добавок-модифікаторів у кульовому млині.

Виготовляли зразки 7-ми типів.

Зразок I – портландцемент гідратований у віці 28 діб (контрольний). Зразки II, III і IV на основі золи-виносу та суперпластифікатора полікарбоксилатного типу гідратовані у віці 28 діб. Третій зразок містить 50% клінкеру, 50% золи-виносу та 0,7% СП Sika VC225, в четвертому замість золи-виносу вводиться 12,5% доменного гранульованого шлаку. Особливістю другого зразка є відсутність суперпластифікатора. Зразки V, VI і VII на основі доменного гранульованого шлаку, пил-виносу та суперпластифікатора С-3, гідратовані у віці 28 діб. Зразок V містить 50% клінкеру та 50% шлаку, VI – 50% клінкеру 25% шлаку,

25% пилу-виносу та 1,0% СП С-3. Зразок VII відрізняється від попереднього відсутністю суперпластифікатора.

Таблиця 1

Хімічний склад мінеральних компонентів ЦНВ

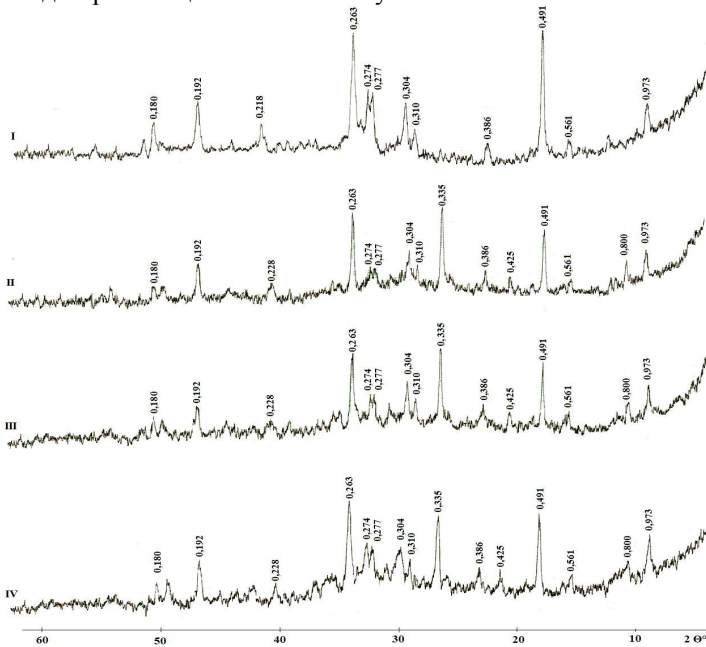
Назва матеріалу	Вміст оксидів, %									
	в.п.п.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaOв
Сировинний шлам	-	20,80	5,25	4,113	67,95	0,54	0,59	-	-	-
Клінкер	-	21,80	5,32	4,11	66,80	0,95	0,63	0,54	0,42	-
Пил-виносу електрофільтрів	24,07	12,22	3,41	2,05	49,01	0,84	5,29	2,78	0,55	3,10
Зола-виносу	5,1	84,5			2,1	2,0	2,3	1,2		2,5
Доменний шлак		22,47	5,26	4,07	66,18	0,62	0,36	0,29	0,32	

Для виконання рентгенографічного аналізу проводили наступну підготовку проб: зразки подрібнювали до порошкоподібного стану в лабораторній фарфоровій ступці, після чого просіювали через сито № 008. Дослідження проводили за допомогою дифрактометра ДРОН-3. Отримані дифрактограми (представлені на рис. 1 та рис. 2) РФА зіставлялися з даними картотеки мінералів згідно [4, 5].

При низькій концентрації іонів кальцію високоосновні гідроалюмінати кальцію нестабільні. В результаті цього відбувається їх перехід в низько-основні гідроалюмінати кальцію. При підвищеній кількості активного Al₂O₃ в пуцолановій добавці можливе формування додаткової кількості C₃AH₆ в результаті реакції з гідроксидом кальцію. Це може призвести до формування додаткової кількості гідросульфоалюмінату кальцію та зниження стійкості до сульфатної агресії, а також зміни інших властивостей в'язучого.

Аналіз дифрактограм портландцементу та ЦНВ різного складу гідратованих у віці 28 діб (рис. 1) свідчить про те, що процеси їх гідратації проходять активно з утворенням основних гідратних фаз, характерних для композиційних в'язучих. Негідратований портландцемент характеризується інтенсивними лініями алітової та белітової фаз з характерними міжплощинними відстанями (d/n = 0,277; 0,260; 0,218 нм). При гідратації бездобавочного портландцементу (ПЦ І рис. 1) на дифрактограмі І з'являються лінії портландиту (d/n = 0,263; 0,491 нм) та незначної інтенсивності лінії еtringіту (d/n = 0,973; 0,561 нм). Всі інші зразки у порівнянні з ПЦ мають більшу інтенсивність лінії еtringіту, що пов'язано зі зменшенням кількості основних гідросилікатів. Введення до складу ЦНВ 50% (за масою) активних мінеральних добавок (доменного гранульованого шлаку, золи-виносу та пилу-виносу) су-

проводжується закономірним зменшенням інтенсивності ліній основних клінкерних мінералів (C_3A , C_3S і $\beta-C_2S$), а також гідроксиду кальцію $Ca(OH)_2$. У зразках II...VII спостерігається поява ліній достатньо високої інтенсивності $\beta-SiO_2$ ($d/n = 0,425; 0,335; 0,182$ nm), що обумовлено введенням до складу ЦНВ золи-виносу та шлаку. Присутність у в'язучому доменного гранульованого шлаку спричиняє появу досить великої кількості активної аморфної склоподібної фази, це пояснюється тим, що в процесі грануляції відбувається різке охолодження шлакового розплаву водою. Розплавлені шлаки при різкому охолодженні, не встигаючи закристалізуватися, переходять в склоподібну форму [3]. При гідратації активної склофази мелених шлаків у складі в'язучого (зразки IV...VII) відбувається утворення кристалічної фази, яка, швидше за все, відноситься до кальциту з характерними для нього міжплощинними відстанями ($d/n = 0,304; 0,229; 0,191; 0,188$ nm). Однак, на дифрактограмах VI, VII з'являється дифракційний максимум ($d/n = 0,304$) характерний для кальциту, присутність якого може свідчити про те, що він знаходиться в надзвичайно тонкодисперсному і деформованому стані. Також можна відзначити, що відбір пилу з печі відбувався до зони декарбонізації та на її початку.



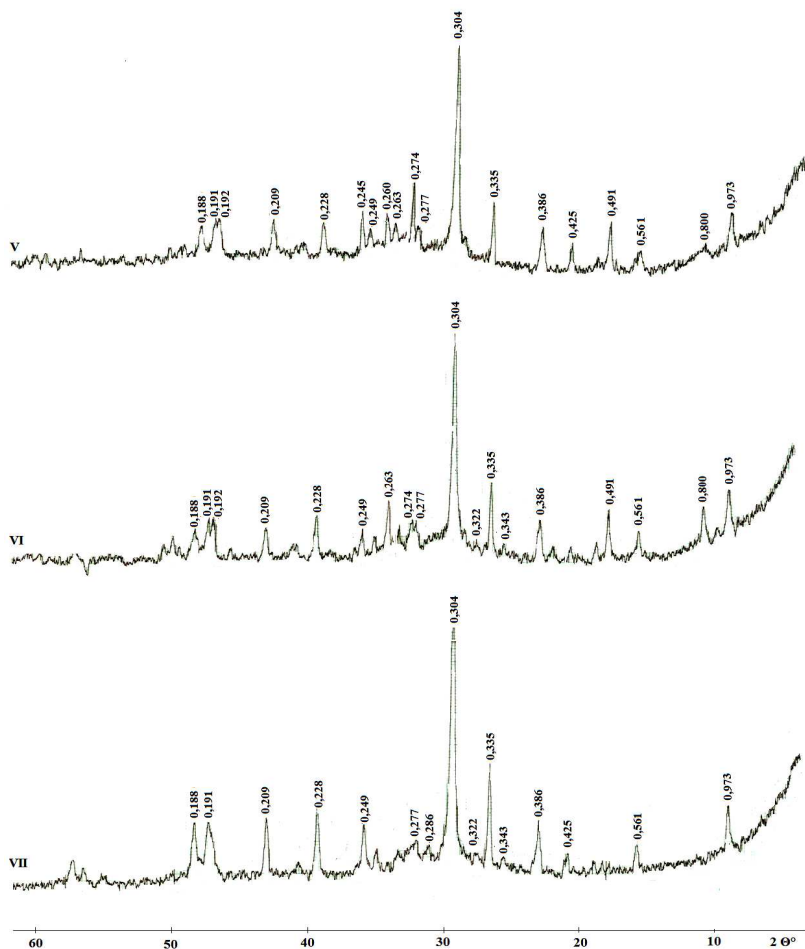


Рис. 1. Дифрактограми зразків різного складу:

- I. ПЦ-I-500, гідратований у віці 28 діб;
- II. ЦНВ (К – 50%, З – 50%);
- III. ЦНВ (К – 50%, З – 50%, Sika VC225 – 0,7%);
- IV. ЦНВ (К – 50%, З – 37,5%, Ш – 12,5%, Sika VC225 – 0,7%);
- V. ЦНВ (К – 50%, Ш – 50%, С-3 – 1,0%);
- VI. ЦНВ (К – 50%, Ш – 25%, П – 25%, С-3 – 1,0%);
- VII. ЦНВ (К – 50%, Ш – 25%, П – 25%)

Порівняння дифрактограми зразків II та VI з III та VII, показує, що загальна картина мінералогічного складу з введенням суперпластифі-

катора практично не змінилася. Зразки, які не містять його характеризуються уповільненими процесами гідратації.

У порівнянні зі зразком, який містить лише золу-виносу (дифрактограма III), при заміні 12,5% її на доменний гранульований шлак (дифрактограма IV) спостерігається незначне зменшення інтенсивності ліній гідроксиду кальцію та зростання кількості гідросульфоалюмінату кальцію (етрингіту) через 28 діб тверднення. Оскільки, при введенні золи-виносу внаслідок розсуву цементних зерен та збільшення їх реакційної поверхні швидкість утворення $\text{Ca}(\text{OH})_2$ зростає, то підвищена концентрація гідроксиду кальцію, який виступає активатором мінеральних добавок, призводить до часткового гідролізу їх склоподібної складової. Взаємодія активного оксиду алюмінію з гідроксидом кальцію сприяє формуванню еtringіту. Його голчасті кристали, які формуються на ранній стадії структуроутворення, утворюють кристалічний скелет, який армує цементний камінь, що в свою чергу забезпечує прискорену кінетику набору ранньої міцності ЦНВ.

В V...VII присутні лужні сполуки, зокрема Na_2CO_3 , ($d/n = 0,343; 0,322; 0,286; 0,270; 0,260$ нм), K_2CO_3 , кількість яких зменшується по мірі збільшення шлаку в складі в'язучого. При порівнянні дифрактограми зразків V і VI (рис. 1) виявлено, що практично всі максимуми дифрактограми зразка VI повторилися на дифрактограмах зразка V, причому їх інтенсивність практично не змінилася. Це свідчить про те, що заміна частини шлаку (25...50 % його кількості по масі) на пил-виносу не призводить до суттєвої зміни продуктів гідратації. Це узгоджується з раніше отриманими даними міцності ЦНВ, згідно з якими, спад активності в'язучого незначний, і знаходиться в межах 10-15%.

На рис. 2 представлені рентгенограми зразків III, IV гідратованих у віці 7(a) та 28 (б) діб.

Зразки гідратовані у віці 7 діб характеризуються зниженням інтенсивності ліній гідросульфоалюмінату кальцію, що свідчить про зменшення кількості основних гідросилікатів. Також для раннього періоду гідратації характерні піки $\beta\text{-SiO}_2$ та CaCO_3 з високою інтенсивністю ліній, що у більш пізньому віці мають меншу інтенсивність. Закономірне зменшення на дифрактограмах піків гідроксиду кальцію свідчить про утворення в гідратованій системі сполук типу CSH та C_3AH_6 , що призводить до зростання активності в'язучого

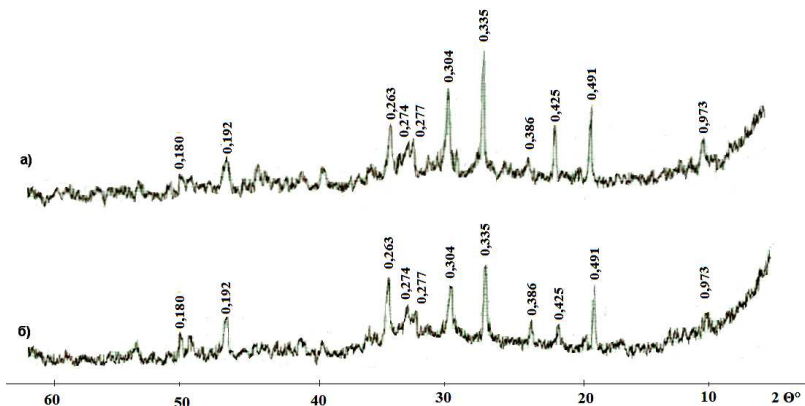


Рис. 2. Дифрактограми зразків ЦНВ гідратованих у віці 7 днів

1. ЦНВ (К – 50%, З – 50%, Sika VC225 – 0,7%);
2. ЦНВ (К – 50%, З – 37,5%, Ш – 12,5%, Sika VC225 – 0,7%)

Висновок

Оскільки на рентгенограмах в'язучого, до складу якого вводили пил електрофільтрів, проявляється незначна кількість СаО, можна стверджувати, що основна частина пилу утворюється до зони декарбонізації сировинного шламу. Аналіз пилу показує наявність невеликої кількості твердофазових продуктів спікання клінкера. В'язучі, що містять мінеральні наповнювачі та суперпластифікатор, в порівнянні з портландцементом, характеризуються збільшеною кількістю еtringіту, що пов'язано зі зменшенням основних гідросилікатів. Закономірно зменшується вміст Са(ОН)₂ в порівнянні з гідратованим ПЦ. Взаємодія цементу та шлаку відбувається із зменшенням кількості продукту гідролізу аліту. Деякі гідратні сполуки мають низьку інтенсивність ліній тому їх важко ідентифікувати на рентгенограмах. ЦНВ складу – клінкер+наповнювач+СП у порівнянні з відповідними без СП характеризуються уповільненими процесами гідратації. Заміна частини шлаку пилом-виносу суттєво не призводить до зміни продуктів гідратації в'язучого, що говорить про незначне зниження міцності.

Введення до складу ЦНВ 50% мінеральних добавок (доменного гранульованого шлаку, золи-виносу та пилу-виносу) супроводжується закономірним зменшенням інтенсивності ліній основних клінкерних мінералів (C₃A, C₃S і β-C₂S), а також гідроксиду кальцію Са(ОН)₂. Кристали гідросульфолюмінату кальцію, що утворюються на початковій стадії структуроутворення, створюють кристалічний скелет, що

забезпечує досить високу 25...30 МПа ранню міцність ЦНВ на онові тонкодисперсних відходів промисловості [6, 7].

1. Дворкін Л. Й. Високоміцні бетони на цементах низької водопотреби з використанням пиловидних відходів промисловості / Дворкін Л. Й., Дворкін О. Л., Гарніцький Ю. В., Чорна І. В., Марчук В. В. // Будівельні матеріали, виробы та санітарна техніка. – Київ, 2012. – Вип. 43. – С. 73-80. 2. Цементи низької водопотреби та бетони на їх основі із застосуванням дисперсних техногенних продуктів // Дворкін Л. Й., Дворкін О. Л., Гарніцький Ю. В., Чорна І. В., Марчук В. В. // Будівельні матеріали і виробы. – Київ, 2012. – Вип. 3(74). – С. 2-7. 3. Глуховский В. Д. Шлакощелочные бетоны на мелкозернистых заполнителях : учебн. пособие / В. Д. Глуховский. – Киев : Вища школа, 1981. – С. 223. 4. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л. И. Миркин. – Москва : Государственное издательство физико-математической литературы, 1961. – 863 с. 5. Горшков В. С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ / В. С. Горшков, В. В. Тимашев, В. Г. Савельев. – М. : Высш. шк., 1981. – 335 с. 6. Дворкін Л. Й. Золовімісні цементы низької водопотреби / Дворкін Л. Й., Гарніцький Ю. В., Риженко І. М., Марчук В. В. // Ресурсоєкономічні матеріали, конструкції, будівлі та споруди. Збірник наукових праць. – Рівне, 2012. – Вип. 23. – С. 42-48. 7. Дворкін О. Л. Використання пилу-виносу клінкеровипалювальних печей для отримання композиційних в'язучих / Дворкін О. Л., Чорна І. В. // Вісник НУВГП. – 2011. – № 4. – С. 135-141.

Рецензент: д.т.н., професор Бабич Є. М. (НУВГП)

Dvorkin L. Y., Doctor of Engineering, Professor, Dvorkin O. L., Doctor of Engineering, Professor, Garnitsky Y. V., Candidate of Engineering, Associate Professor, Marchuk V. V., Post-graduate Student, Chorna I. V., Post-graduate Student (National University of Water Management and Nature Resources Use, Rivne)

INFLUENCE OF DISPERSED FILLERS ON COMPOSITION AND STRUCTURE OF LOW-WATER DEMIND BINDERS

There are given data of disperse fillers influence on composition and structure of the law water demand cements with the admixtures of blast granulated slag, fly ash and cement dust of rotary kilns.

Keywords: fly ash, granulated blast furnace slag, X-ray phase analysis, cement dust, low-water demand cement.

**Дворкин Л. И., д.т.н., проф., Дворкин О. Л., д.т.н., проф.,
Гарницкий Ю. В., к.т.н., доцент, Марчук В. В., аспирант,
Чорна И. В., аспирант** (Национальный университет водного
хозяйства и природопользования, г. Ровно)

ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА СОСТАВ И СТРУКТУРУ ЦЕМЕНТОВ НИЗКОЙ ВОДОПОТРЕБОСТИ

Приведены результаты исследований влияния дисперсных наполнителей на состав и структуру цементов низкой водопотребности с добавкой золы-уноса, доменного гранулированного шлака и пыли-уноса клинкерообжигательных печей.

Ключевые слова: зола-унос, доменный гранулированный шлак, пыль-унос, рентгенофазовый анализ, цементы низкой водопотребности.