

Казимагомедов И.Э., к.т.н., доцент
Шептун С.Ю., аспирант

Харьковский национальный университет строительства и архитектуры

ВОДОПОГЛОЩЕНИЕ И МОРОЗОСТОЙКОСТЬ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ НА ОСНОВЕ СУХИХ СТРОИТЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ

Изучена возможность применения отходов производства в составах сухих строительных смесей для понижения их водопоглощения и повышения морозостойкости. В качестве отходов производства рассмотрены: шлам от мокрой газоочистки производства ферросилиция, шлам водоумягчения Харьковской ТЭЦ-5 и керамзитовая пыль Харьковского керамзитового завода. Применение данных отходов должно способствовать повышению экологической и экономической эффективности как промышленного производства, так и строительства. Предоставлены результаты исследований, проведенных на образцах – кубах с длиной ребра 7,7 см, влияния микронаполнителей на водопоглощение и морозостойкость цементного камня. Выдвинута гипотеза о природе взаимодействия микронаполнителей с вяжущим.

Ключевые слова: сухая строительная смесь, наливной пол, микронаполнитель, шлам, керамзитовая пыль, водопоглощение, морозостойкость, отходы производства.

Казімагомедов І.Е., к.т.н., доцент
Шептун С.Ю., аспірант

Харківський національний університет будівництва та архітектури

ВОДОПОГЛИНАННЯ І МОРОЗОСТІЙКІСТЬ ЦЕМЕНТНОГО КАМЕНЮ НА ОСНОВІ СУХИХ БУДІВЕЛЬНИХ СУМІШЕЙ

Вивчено можливість застосування відходів виробництва в складах сухих будівельних сумішей для зниження їх водопоглинаючих властивостей і підвищення морозостійкості. Як відходи виробництва розглянуто: шлам від мокрої газоочистки виробництва феросилицію, шлам водопом'якшення Харківської ТЕЦ-5 і керамзитовий пил Харківського керамзитового заводу. Застосування цих відходів має сприяти підвищенню екологічної та економічної ефективності як промислового виробництва, так і будівництва. Надано результати досліджень, проведених на зразках – кубах з довжиною ребра 7,7 см, впливу мікронаповнювачів на водопоглинання і морозостійкість цементного каменю. Висунуто гіпотезу про природу взаємодії мікронаповнювачів з в'язучим.

Ключові слова: суха будівельна суміш, наливна підлога, мікронаповнювач, шлам, керамзитовий пил, водопоглинання, морозостійкість, відходи виробництва.

Kazimahomedov I., PhD, Associate Professor
Sheptun S., post-graduate
Kharkiv National University of Civil Engineering and Architecture

WATER ABSORPTION AND FROST RESISTANCE OF A CEMENT STONE ON THE BASIS OF DRY MIXES

Currently, dry mix mortar play a big role in the development of the world market of building materials. The industry of building materials in Ukraine is quite young: the first dry mix mortar appeared on the market at the end of the Soviet Union in 1980s. The dry mix mortar has stable properties, their use contributes to the quality of construction work. This rate compares favorably with the dry mixture to the traditional solutions used in construction.

The structure of consumption of dry mix mortars in the domestic market accounted for the main share of glue and plaster mixture. The use of other compounds, in particular mixtures for leveling floors, has no significant volumes and often the reason for this - the lack of design solutions and the low level of training workers.

There are companies that produce dry mixtures for various purposes in Ukraine. The greatest volume of production accounted for dry mix mortars based on commercially available Portland cement 400 or 500, which leads to a waste of the binder, and in combination with expensive chemical additives imported production - to a substantial rise in the cost of. However, the raw material base of most regions of the country has sufficient stocks of local materials and industrial products for production of dry mix mortars. Introduction of waste products as a separate component of the mix is one of the essential reserves of increase of efficiency of the cement compositions of the cost and consumption of cement and construction and improvement of their technical properties.

As industrial wastes were considered: wet gas cleaning sludge from the production of ferrosilicon, sludge water softening Kharkov CHP-5 and gravels dust Kharkov plant of expanded clay. Using a dry mortar slurry wet scrubbing promotes formation of a dense material structure, whereby in addition to increasing the strength characteristics of reduced permeability, increased frost resistance, abrasion resistance and erosion, as well as stability of the material to different types of corrosion, which ultimately determines its durability. Adding mineral modifier slurry water softening Kharkov CHP-5 increases the porosity of the stone, with a decrease in the size of the capillary pores and increase their homogeneity. As a result, facilitate the binding stone reduced the probability failure of layers based on them under its own weight, which is important in finishing, as well as improved thermal and acoustic performance. Addition of gravels dust to the dry mix mortar increases the plasticity of the mix facilitates the spray mixture on the coated surface and solves the problem of disposal waste.

The use of these wastes should help improve the environmental and economic performance as the construction industry and construction. The article provides the results of studies carried out on cubes with edges 7,7 sm. The authors put forward a hypothesis about the nature of the interaction microfillers with astringent.

Keywords: dry mortar, self-leveling floor, water absorption, frost-resistance, waste production.

Введение. К наиболее актуальным проблемам строительного комплекса Украины относятся: снижение энергоемкости материалов и изделий, уменьшение расхода дорогих ресурсов. Использование отходов промышленных предприятий может помочь решить эти проблемы.

Традиционные сухие строительные смеси имеют в своем составе дорогостоящее вяжущее. Введение в состав смесей отходов промышленности позволяет снизить расход вяжущего, удешевить себестоимость конечной продукции и повысить экологическую эффективность предприятий.

Особенное внимание стоит уделить сухим смесям для устройства самовыравнивающихся наливных полов. Этот сегмент сухих смесей некоторое время был не так популярен среди покупателей по сравнению со штукатурными и шпаклевочными смесями. Поэтому сухие смеси данного типа не были представлены в широком ассортименте. Однако ситуация стала меняться, что стимулирует производителей искать оптимальные составы сухих смесей, которые будут выгодно конкурировать по цене и качеству.

Анализ последних источников исследований и публикаций. Морозостойкость цементного камня зависит от минералогического состава клинкера, тонкости помола цемента и водоцементного отношения. До определенной тонкости помола (5000 – 6000 см²/г) морозостойкость цемента увеличивается, но при дальнейшем возрастании тонкости помола морозостойкость падает. Это объясняется, по мнению автора работы [1], пористой структурой новообразований цемента сверхтонкого измельчения.

В работе [2] отмечается, что при добавлении в цементную смесь суперпластификаторов различного типа наблюдается значительное влияние на величину общей пористости цементного камня как в сторону увеличения (до 20%), так и в сторону уменьшения (до 37%). Такое влияние на величину пористости будет проявляться в свойствах цементного камня, зависящих от пористости (прочность, деформационные свойства, водопоглощение, морозостойкость, стойкость в агрессивных средах).

Цементы с добавлением пластифицирующих и гидрофобизирующих добавок требуют меньшего количества воды затворения, что повышает плотность и морозостойкость цементного камня [3].

В научно-исследовательском институте бетона и железобетона были разработаны комплексные порошкообразные водорастворимые добавки, пластифицирующие цементные смеси, повышающие морозостойкость и конечную его прочность [4].

В работе [5] доказано, что образцы бетона проявляют большую морозостойкость с увеличением содержания шлака в цементе. Это объясняется более релаксирующей структурой шлакопортландцемента с меньшей концентрацией напряжений при льдообразовании.

Для повышения морозостойкости используют смолы нейтрализованной воздухововлекающей (СНВ), сульфитно-дрожжевой бражки (СДБ), кремнийорганической жидкости (ГКЖ-94) и др. Хорошего эффекта достигают и при применении комплексных добавок типа ГКЖ-94+СДБ, СНВ+СДБ и т.д. При их использовании нужно учитывать, что на каждый 1% вовлеченного воздуха прочность бетона снижается на 3 % [6].

Выделение не решенных ранее частей общей проблемы. Исходя из вышеизложенных исследований и других, изученных авторами, можно сделать вывод о недостаточном количестве научных исследований в сфере применения отходов промышленности в составах сухих строительных смесей.

Постановка задачи. Целью исследования является уменьшение водопоглощения и повышение морозостойкости цементного камня. Одновременно появляется возможность решения экологической проблемы складирования отходов предприятий за счет использования отходов при производстве строительных материалов.

Основной материал и результаты. Для решения вышеуказанных проблем можно использовать тонкодисперсные наполнители, в частности: шлам от мокрых газоочисток производства ферросилиция Стахановского завода ферросплавов города Стаханов Луганской обл.; керамзитовую пыль, получаемую при обжиге керамзитового гравия; шлам водоумягчения ТЭЦ-5.

Шлам мокрой газоочистки Стахановского завода образуется при выплавке ферросилиция, во время очистки исходящего ферросплавного газа от пыли по технологии мокрой газоочистки. На протяжении многих лет складирования под воздействием атмосферных явлений он превратился в цельную глыбу. Поэтому его необходимо было измельчить. Измельчение шлама проводилось на дезинтеграторе после предварительной его сушки в электрическом сушильном шкафу. В результате измельчения был получен микронаполнитель со средней плотностью 180 – 250 кг/м³ и удельной поверхностью 15000 – 25000 см²/г [7]. При начальных испытаниях было выявлено, что чем старше шлам, тем лучше его влияние на свойства цементного камня. Поэтому мы используем шлам старше двадцати пяти лет. Химический состав шлама от мокрых газоочисток производства ферросилиция старше двадцати пяти лет представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав шлама двадцатипятилетней давности

Содержание компонентов, %										
SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	п. п. п.
81,3	3,6	3,5	1,2	1,0	0,9	0,65	0,1	0,03	0,01	7,71

Керамзитовая пыль – отход керамзитового производства, получаемый при обжиге керамзитового гравия. Представляет собой мелкодисперсный коричневого цвета кремнеземсодержащий материал, обладающий свойствами активных минеральных добавок, плотностью 2,6 г/см³ и удельной поверхностью 2500 – 4000 см²/г. На больших керамзитовых заводах ежедневно может образовываться до 7 – 8 т керамзитовой пыли, которая чаще всего вывозится на свалку. Химический состав керамзитовой пыли представлен в таблице 2.

Таблица 2 – Химический состав керамзитовой пыли

Содержание компонентов, %											
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃	Na ₂ O	P ₂ O ₅	MnO	п.п.п.
61,65	16,2	7,8	1,76	3,11	2,46	1,19	1,16	0,94	0,31	0,28	3,14

Минеральный модификатор в виде шлама водоумягчения Харьковской ТЭЦ-5, благодаря своей дисперсности (более 2870 см²/г) и своеобразию структуры частиц, позволяет значительно улучшить эффективность работы пластификатора, модифицированной целлюлозы и редиспергируемого сополимерного порошка. В химическом составе шлама Харьковской ТЭЦ-5 преобладает CaCO₃ и портландит по 58,2 и 33,4% соответственно, остальное – примеси.

Предлагаемые составы с применением шлама от мокрых газоочисток производства ферросилиция, керамзитовой пыли и шлама водоумягчения Харьковской ТЭЦ-5 представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Состав разработанных смесей

Наименование материала	Номер состава и содержание компонентов					
	Кон. 1	Кон. 2	1	2	3	4
Цемент ПЦ-500, мас. ч.	33					
Песок, мас. ч.	47					
Пластификатор Melflux, мас. ч.	0,5					
Мод. цел. Vermocoll, мас. ч.	0,01					
Редиспергированный порошок, мас. ч.	1,0					
Шлам (25 лет), в процентах от цемента	-	15	15	15	15	15
Керамзит, в процентах от цемента	-	-	-	-	5	10
Шлам ТЭЦ-5, в процентах от цемента	-	-	5	10	-	-
Вода, В/Ц	0,7					

Испытание на водопоглощение проводилось в соответствии с требованиями нормативного документа [8]. Водопоглощение измерялось количеством поглощенной воды образцом, полностью опущенным в воду. Для измерения количества впитанной воды мы сравнивали массу сухих и мокрых образцов соответствующих составов. Результаты проведенных испытаний представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Влияние микродисперсных добавок на водопоглощение и морозостойкость образцов

Характеристики	Наименование состава					
	Кон. 1	Кон. 2	1	2	3	4
Водопоглощение по массе, в %	11,0	7,0	6,9	6,8	6,5	6,1
Морозостойкость, циклов	117	>200	>200	>200	>200	>200

Исследования на морозостойкость проводились в соответствии с требованиями нормативного документа [9] по методу потери массы. Несмотря на то, что, согласно требованиям норм [10], морозостойкость образцов должна составлять не менее 75-ти циклов, все образцы значительно превысили этот показатель. На 117-м цикле масса контрольного образца № 1 уменьшилась более чем на 5%. Потеря массы остальных образцов составила не более 2 – 3% на 200-м цикле.

После двухсот циклов был проведен визуальный осмотр образцов. На всех замечены характерные разрушения для морозной деструкции: шелушение поверхности, наличие на поверхности сетки трещин, сколы и образование углублений. Влияние попеременного замораживания и оттаивания лучше всех перенесли образцы с добавлением керамзитовой пыли. На контрольном образце, образцах со шламом от производства ферросилиция и образцах со шламом водоумягчения Харьковской ТЭЦ-5 наблюдались сколы и углубления 4 – 6 мм. Нужно отметить, что количество и степень повреждений на образцах с добавлением микронаполнителей была меньшей.

Основным фактором в механизме действия шлама от мокрых газоочисток производства ферросилиция является реакция взаимодействия диоксида кремния и гидроксида кальция. При гидратации $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ с водой образуется двухкальциевый гидросиликат типа CSH (I) с выделением $\text{Ca}(\text{OH})_2$, что можно описать уравнением



Содержание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ через три месяца твердения в бетоне составляет примерно 10 – 15% в пересчете на CaO . $\text{Ca}(\text{OH})_2$ взаимодействует со шламом от мокрых

газоочисток производства ферросилиция, который имеет аморфную структуру. В результате этого взаимодействия образуются низкоосновные гидросиликаты кальция (2) типа тоберморита и ксонотлита



Шлам может реагировать и с другими цементирующими фазами, ускоряя превращение этtringита в моносульфат, а также гидрогранат.

Повышение морозостойкости при применении шлама от мокрых газоочисток производства ферросилиция связано с образованием низкоосновных гидросиликатов кальция CSH (II), а также с уплотнением структуры цементного камня.

Выводы. Понижение водопоглощения и повышение морозостойкости цементного камня можно объяснить положительным влиянием микронаполнителей, связанным с их гидравлической активностью и с участием микрочастиц в формировании структур с более плотной упаковкой как в период нахождения смеси в пластическом состоянии, так и в период камнеподобного состояния. Введение в цементную систему шлама от мокрых газоочисток производства ферросилиция существенно изменяет характер кристаллизации гидратных фаз. Наиболее мелкие частицы микронаполнителей, близкие по размеру к коллоидным, располагаясь между зёрнами цемента или вблизи от них, образуют новые центры кристаллизации, что увеличивает прочность цементного камня, либо выполняют роль уплотняющего элемента, формируя структуру с максимальной степенью упаковки частиц.

Литература

1. Кузнецов А. М. *Технология вяжущих веществ и изделий из них* / А. М. Кузнецов / под общ. ред. П. П. Будникова. – М. : Высшая школа, 1963. – 456 с.
2. Несветаев Г. В. *О влиянии суперпластификаторов и минеральных добавок на пористость цементного камня* / Г. В. Несветаев, Г. С. Кардунян, Т. В. Фан, Л. А. Хомич, А. М. Блягоз // *Новые технологии*. – Вып. № 4. – Майкоп, 2012. – С. 24 – 28.
3. Ратинов В. Б. *Комплексные добавки для бетона* / В. Б. Ратинов, Т. И. Розенберг, Г. Д. Кучеряева // *Бетон и железобетон*. – Вып. № 9. – 1981. – С. 9 – 10.
4. *Коррозия бетона и железобетона, методы их защиты* / В. М. Москвин, Ф. М. Иванов, С. Н. Алексеев, Е. А. Гузеев. – М. : Стройиздат, 1980. – 536 с.
5. Михайлов Г. Г. *Морозостойкость пропаренного бетона на шлакопортландцементе* / Г. Г. Михайлов, Б. Я. Трофимов, Е. А. Гамалий // *Вестник ЮУрГУ*. – Вып. № 17. – Южно-Уральск, 2012. – С. 42 – 47.
6. Панталеенко В. Н. *Повышение долговечности бетона конструкций для нефтегазового промышленного строительства* / В. Н. Панталеенко. – Ухта: УГТУ, 2001. – 91 с.
7. Деревянко В. Н. *Дисперсно армированные промышленные полы* / В. Н. Деревянко, Л. В. Скидан // *Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури*. – Вип. №27. – Одеса: Зовнішрекламсервіс, 2007. – С. 142 – 145.
8. *Будівельні матеріали. Методи визначення водопоглинання, густини, і морозостійкості будівельних матеріалів і виробів: ДСТУ Б В.2.7-42-97*. – [Чинний від 1997-03-18]. – К. : Держбуд України, 1997. – 38 с. – (Держ. стандарт України).
9. *Розчини будівельні, методи випробувань: ДСТУ Б В.2.7-239:2010*. – [Чинний від 2010-11-15]. – К. : Мінрегіонбуд України, 2010. – 34 с. – (Держ. стандарт України).
10. *Суміші будівельні сухі модифіковані, загальні технічні умови: ДСТУ Б В.2.7-126:2011*. – [Чинний від 2011-09-01]. – К. : Мінрегіонбуд, 2011. – 51 с. – (Держ. стандарт України).

© Казімагомедов І.Е., Шептун С.Ю.
Надійшла до редакції 17.09.2015