

УДК 691.5

*Кривенко П.В., доктор техн. наук, професор,
директор НДІВМ,
Ковальчук О.Ю., канд. техн. наук, с.н.с.,
Грабовчак В.В., м.н.с.,
Науково-дослідний інститут в'язучих матеріалів,
Київський Національний університет будівництва і
архітектури*

*Повітрофлотський пр-т, 31, 03680, Київ, Україна,
тел. +38 (044) 245 48 30, e-mail: kryvenko@gmail.com*

КЕРУВАННЯ ПРОЦЕСАМИ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ЛУЖНИХ ЗОЛОВМІСНИХ ЦЕМЕНТІВ ДЛЯ ПОКРАЩЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ШТУЧНОГО КАМЕНЯ

Визначено особливості впливу кальційвміщуючих компонентів, лужних складових і пластифікуючих добавок на швидкість протікання процесів структуроутворення лужних золовмісних цементів і властивостей штучного каменя на їх основі.

Ключові слова: зола, лужні цементи, кальційвміщуючі компоненти, пластифікуючі добавки.

Вступ. На сучасному етапі розвитку будівельної галузі одним із напрямків зниження собівартості будівельних матеріалів і виробів є зменшення витрат енергоємних компонентів при їх виробництві за рахунок використання відходів промисловості, таких як відходи енергетичної промисловості. Їх переробка і застосування вигідні як з економічної, так і екологічної точки зору, адже відбувається звільнення площ значних земельних угідь від накопичення відвалів шкідливих техногенних відходів і зниження витрат на їх складування та утримання. Тому усе це визначає необхідність застосування зол ТЕС України в багатотоннажному виробництві, наприклад, при виготовленні в'язучих речовин, бетонів та виробів на їх основі. З цієї точки зору великий інтерес викликають лужні цементи які дозволяють містити у своєму складі значну кількість паливних зол та шлаків [1-5].

Впродовж багатьох років вітчизняними і закордонними вченими [6-12] було встановлено вплив багатьох факторів на формування структури і властивостей штучного каменя на основі паливних зол. Проте основними задачами цих досліджень було підвищення пуцоланової активності паливних зол чи поліпшення мікро- і мезоструктури золовміщуючих бетонів, у тому числі з використанням лужноактивованих золовмісних в'язучих систем. Такі напрямки досліджень дозволяють отримувати цементні композиції з вмістом паливних зол в межах 30...80 % за масою у складі цементів з показниками ранньої міцності, які відповідають сучасним вимогам. Однак основними недоліками таких систем є складність управління термінами тужавлення і швидкістю набору початкової міцності (повільне нарощування міцності в межах 1...7 діб), що потребує подальших досліджень.

Метою досліджень є вивчення впливу комплексної дії кальційвміщуючих компонентів різного складу і структури, водоредукуючих добавок (ПАР) і лужних компонентів на швидкість процесів формування структури золовмісних цементів і властивостей штучного каменя на їх основі. Доцільність досліджень обумовлено тим, що лужні цементи можуть задовольняти потребу в якісних матеріалах при мінімальних енергетичних та економічних витратах.

Сировинні матеріали та методи досліджень

В роботі були вивчені в'язучі системи складу: «зола – портландцементний клінкер – лужний компонент» та «зола – портландцементний клінкер – гранульований доменний шлак – лужний компонент». Для приготування складу лужних золівмісних цементів використовували золу-винесення Ладижинської ТЕС розмелену до питомої поверхні за Блейном 8000 см²/г, як кальційвміщуючі компоненти використовували портландцемент типу I M500 бездобавочний та мелений гранульований доменний шлак Маріупольського комбінату з питомою поверхнею за Блейном 4500 см²/г. В якості лужного компоненту використовували технічну кальциновану соду та метасилікат натрію. Для покращення технологічних характеристик використовували пластифікуючу добавку.

Лужні цементи готували окремим помелом золи, шлаку та змішуванням всіх компонентів з додаванням лужного компоненту та пластифікатору у кульовому млині. Вивчення особливостей процесів структуроутворення в'язучих композицій проводили із застосуванням комплексу фізико-механічних та фізико-хімічних методів досліджень на зразках штучного каменю. Міцнісні характеристики лужних золівмісних цементів вивчали у суміші зі стандартним піском у співвідношенні 1:3 за масою, які готували та випробовували згідно вимог ДСТУ Б В. 2.7-187:2009. Склад новоутворень лужних золівмісних цементів та продуктів їх дегідратації вивчали за допомогою рентгенофазового, диференційно-термічного аналізів та електронної мікроскопії.

Результати досліджень.

На першому етапі досліджень було визначено вплив типу і основності кальційвміщуючих компонентів на процеси гідратації та синтез властивостей цементних паст і цементно-піщаних розчинів було досліджено водопотребу цементів і розчинів, терміни тужавлення цементів і кінетики їх тверднення. Склад та результати випробувань наведено в таблиці 1.

Таблиця 1

Склад і властивості лужних золівмісних цементів

Тип цементу	Складові цементу %				ТНГ %	Поч. туж, хв	РК, мм В/Ц	Міцність при стиску R _{ст} , МПа, після		
	Зола	Шлак	Клінкер	Лужний компонент				2 діб	7 діб	28 діб
ЛЦЕМ III-400	70	-	30	Na ₂ CO ₃ – 5 %	26,0	65	$\frac{110}{0,32}$	10,3	21,9	41,7
ЛЦЕМ V-400	60	30	10	Na ₂ CO ₃ – 5%	25,5	60	$\frac{112}{0,34}$	13,6	25,2	40,0
ШПЦ III/A-400	-	36	64	-	27,0	60	$\frac{112}{0,4}$	17,2	33,9	40,1

Аналізуючи результати досліджень (табл. 1) відмічено, що лужні золівмісні цементи характеризуються активністю на 7 добу тверднення в нормальних умовах не менше 20 МПа, а на 28 добу – 40 МПа. Як видно з результатів досліджень, в межах розглянутих лужних цементних композицій практичний інтерес мають системи з використанням в якості кальційвміщуючого компонента портландцементного клінкеру і суміші клінкеру та шлаку. Це дозволяє отримувати цементи, в яких вміст золи складає 60...80 % за масою, а міцнісні характеристики і строки тужавлення наближені до аналогічних показників шлакопортландцементу.

Для вивчення продуктів гідратації та дегідратації зололужних цементів було проведено

фізико-хімічні дослідження розроблених систем (рис. 1, а). Згідно даних рентгенофазового аналізу (РФА), штучний камінь досліджуваних цементів характеризується в основному аформізованою структурою, представленою переважно слабозакристалізованими низькоосновними гідросилікатами типу CSH(B) ($d=0,304, 0,299, 0,281, 0,203, 0,18$ нм), жисмондіном ($d=0,188, 0,273, 0,274, 0,418$ нм), пектолітом ($d=0,290, 0,274, 0,192$ нм) та негідратованими включеннями кварцу ($d=0,424, 0,334, 0,245, 0,212$ нм) як складової золи-винесення.

Результати РФА підтверджені диференційно-термічним аналізом (ДТА) (рис. 1, б). Так, для низькоосновних гідросилікатів на кривій ДТА відмічено ендоефекти в інтервалі температур $t = 125...210$ °С, $t = 925...940$ °С, а також екзоэффект при $t = 900...910$ °С, які відповідають дегідратації низькоосновних гідросилікатів структури CSH (B) з різним ступенем кристалізації. Про наявність жисмондіну свідчить подвійний ендоефект в інтервалі температур $125...200$ °С, а синтез пектоліту підтверджується наявністю подвійного ендоефекту при $t = 750...800$ °С. Наявність на кривих ДТА екзоэффекту при $t = 360...390$ °С та ендоефекту при $t = 750...800$ °С свідчать про утворення комплексів лігносульфонату з $\text{Ca}(\text{OH})_2$ та з $[\text{CO}_3]^{2-}$, що також підтверджується відсутністю на кривих РФА та ДТА ефектів, характерних для утворення CaCO_3 .

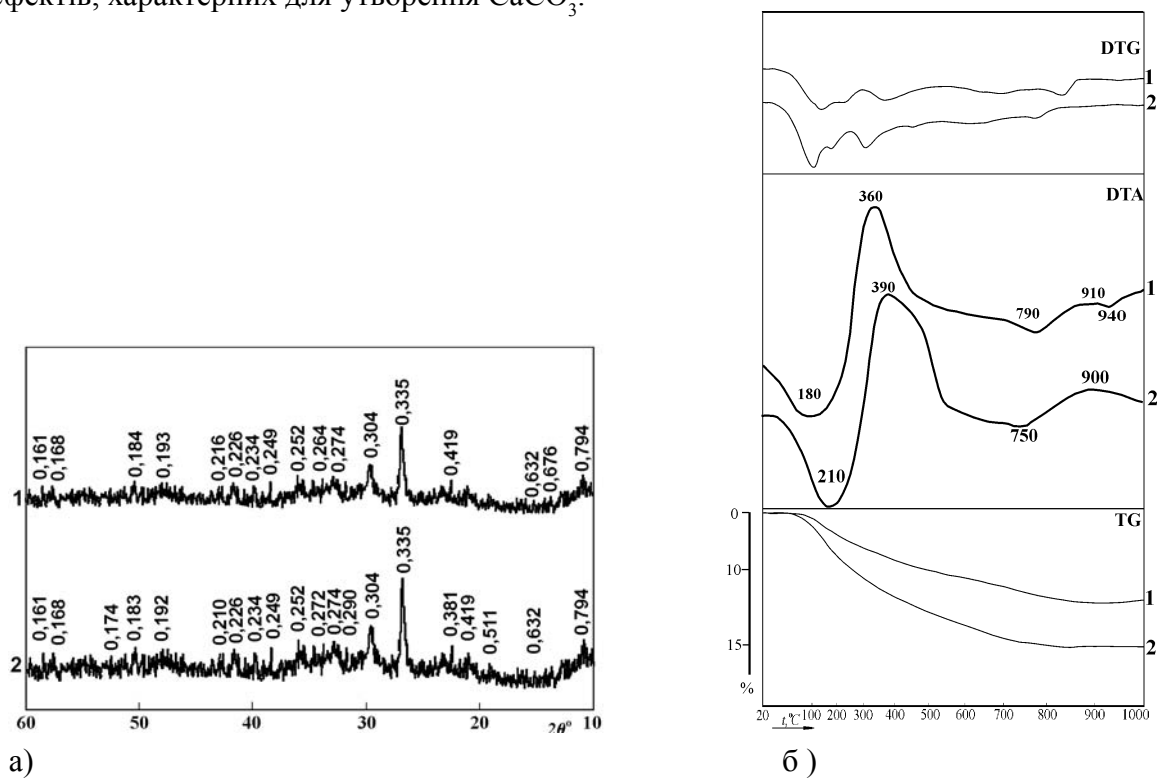


Рисунок 1 - Результати рентгенографічного (а) та дериватографічного (б) аналізів лужних золовмісних цементів типу: 1 – ЛЦЕМ V-400, 2 – ЛЦЕМ III -400.

Для визначення впливу лужного компонента на процеси структуроутворення та фізико-механічні властивості було проведено дослідження заміни кальцінованої соди на метасилікат натрію та їх комбінування в системі «зола – портландцементний клінкер – лужний компонент – добавка ПАР». За результатами електронної мікроскопії встановлено, що використання кальцінованої соди та суміші соди з метасилікатом натрію у складі цементів дозволяє отримувати щільну структуру з явно вираженими кристалічними фазами новоутворень та включеннями кварцу. Такі системи характеризуються високою міцністю та достатньо швидкими темпами її нарощування у ранньому віці, тоді як система, у складі якої використовували метасилікат натрію, призводить до формування гелеподібних фаз з вираженою порфіровидною структурою.

Фізико-механічні властивості досліджували для вяжучої системи «зола – портландцементний

клинкер – лужний компонент». За результатами досліджень відмічено (рис. 3), що штучний камінь на основі лужного золівмісного цементу у складі якого присутня кальцинована сода в кількості 5 % за масою характеризується ранньою міцністю на 2 добу тверднення в нормальних умовах 11,3 МПа, а на 28 добу – 40,6 МПа, використання у складі цементу суміші кальцинованої соди з метасилікатом натрію сприяє підвищенню ранньої міцності, яка на 2 добу тверднення становить 13,8 МПа, а на 28 добу спостерігається незначний спад міцнісних показників, тоді як система на основі метасилікату натрію в кількості 8 % має низькі показники міцності як на ранніх етапах тверднення так і на більш пізніх. Отже, коригуючи вид і вміст лужних компонентів можна впливати на ранню міцність штучного каменю.

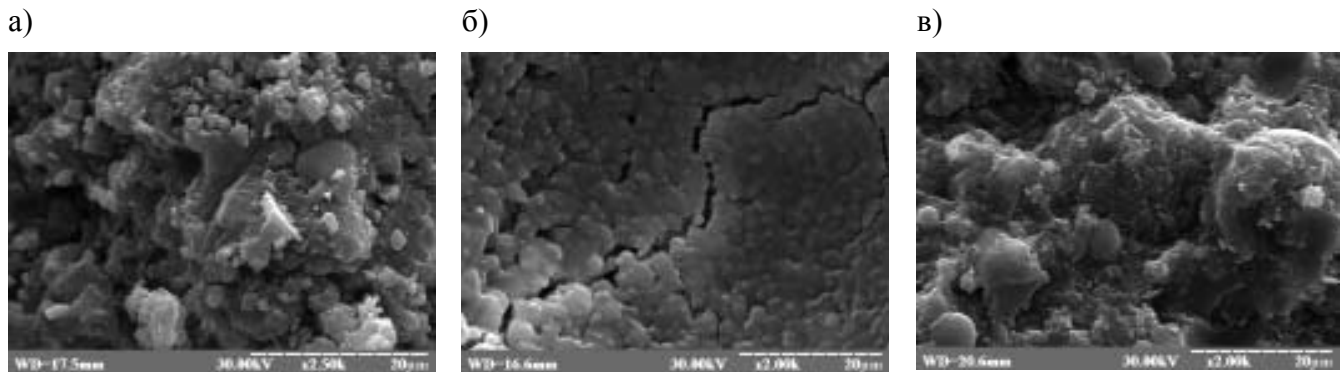


Рисунок 2 – Фотографії поверхні сколу штучного каменю на основі цементів, що містять лужний компонент, після 28-ми діб тверднення: а – Na_2CO_3 – 5 % за масою; б – $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 8 % за масою; в – Na_2CO_3 (4 %) + $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (6 %).

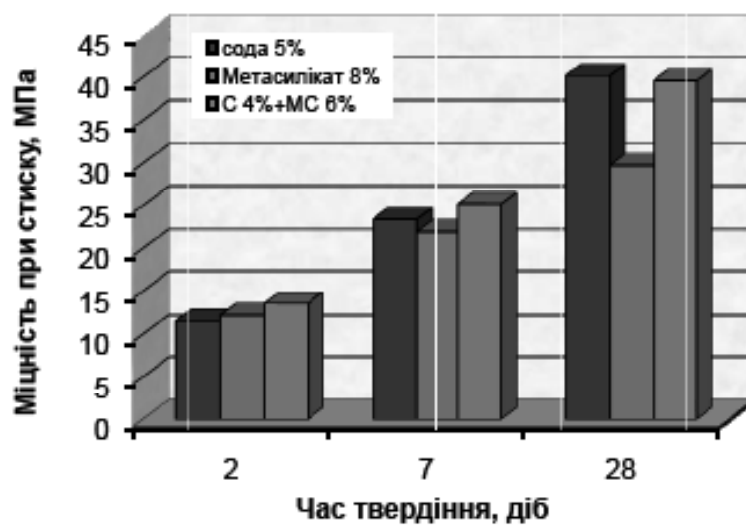


Рисунок 3 – Залежність зміни міцності цементного каменю у часі від виду лужного компонента

Для оцінки ефективності впливу пластифікуючих добавок на фізико-механічні показники було проведено дослідження зміни складу добавки лігносульфонатного типу за показником рН, значення якого відповідало показнику 8,25 та 9,9. При цьому вміст пластифікуючої добавки змінювали в межах 0,5...1 % за масою. Як вихідні параметри досліджували строки тужавлення та кінетику набору міцності у ранньому віці та на 28 добу тверднення в нормальних умовах.

Результати проведених досліджень показали (рис. 4), що підвищення показника лужної реакції пластифікатора до рН = 9,9 та кількості добавки до 1 % за масою сприяє уповільненню початку тужавлення, тоді як зменшення рН добавки до 8,25 прискорює початок тужавлення і підвищує початкову міцність.

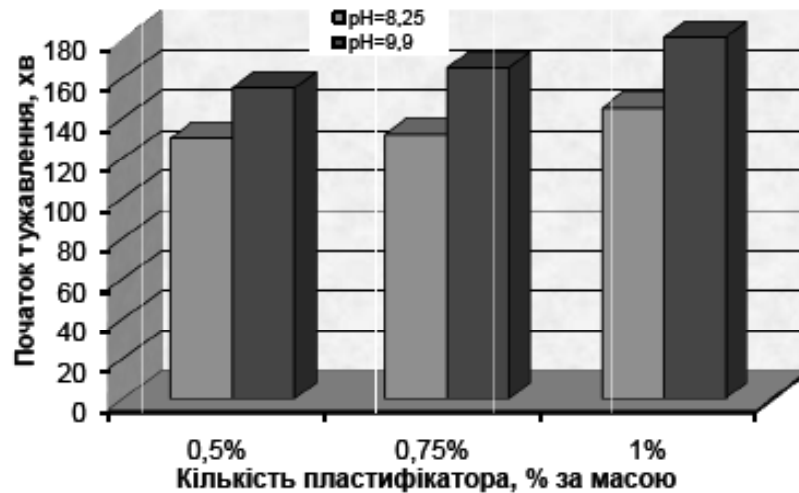
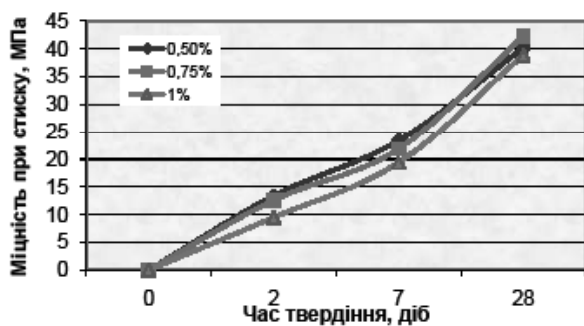


Рисунок 4 – Вплив зміни кількості і величини рН пластифікуючої добавки на початок тужавлення лужних золівмісних цементів

Аналізуючи результати фізико-механічних досліджень (рис. 5) можна відмітити, що зменшення вмісту добавки від 1 % до 0,5 % за масою з рН = 8,25 прискорює початок тужавлення і ранню міцність (2 доба), однак у віці 28 днів цементи з вмістом добавки 1 % за масою характеризуються більшою міцністю майже на 10 % у порівнянні з цементом, до складу якого вводили 0,5 % за масою пластифікатора лігносульфонатного типу. Цемент, у складі якого використовували добавку з рН = 9,9, характеризується дещо меншими показниками ранньої міцності, ніж цементи з добавкою лігносульфонатного типу рН = 8,25, однак на 28 добу набір міцності інтенсифікується і становить 35...42 МПа.

а)



б)

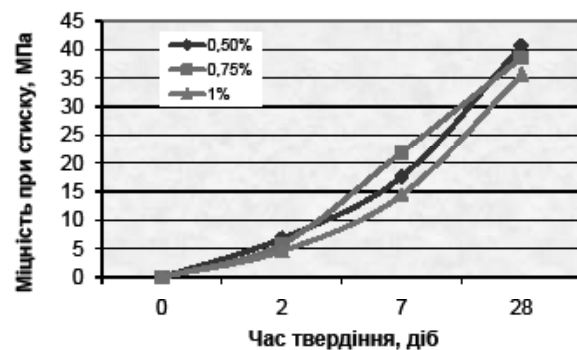


Рисунок 5 – Залежність зміни міцності цементного каменю у часі від вмісту і величини рН пластифікатора в складі лужного золівмісного цементу: а – рН = 8,25; б – рН = 9,9

Аналіз термодинамічних залежностей $Q = f(t)$ (рис. 6) показав, що системи характеризуються індукційним періодом процесів структуроутворення на протязі 1 – 3 годин і подальшою підвищеною інтенсифікацією розвитку конденсаційно-кристалізаційних процесів через 4..6 годин. Використання лігносульфонату з підвищеним рН подовжує індукційний період та збільшує інтенсивність тепловиділення.

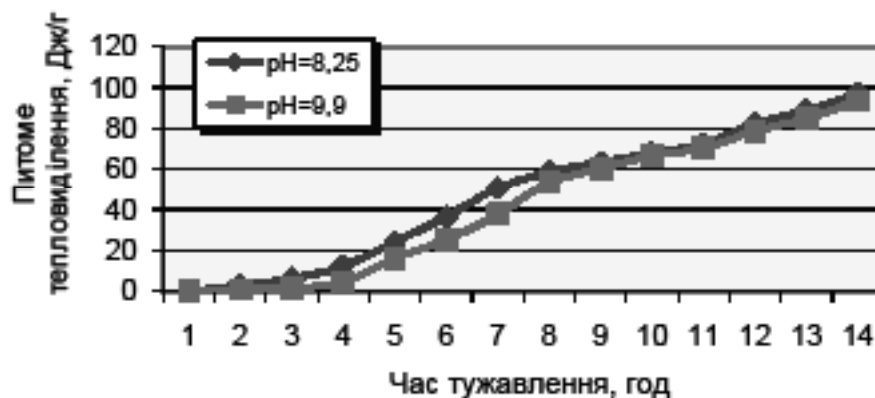


Рисунок 6 – Питоме тепловиділення в системі «зола – портландцементний клінкер – лужний компонент – добавка ПАР» залежно від величини рН пластифікатора

Отже, за рахунок зміни водневого показника лігносульфонатів було показано можливість управління строками тужавлення і легкоукладальністю лужних золовмісних цементів.

Висновок

Досліджено можливість керування швидкістю процесів структуроутворення лужних золовмісних цементних композицій в системі «зола – кальційвміщуючий компонент – лужний компонент»

Показано, що за рахунок зміни вмісту і основності кальційвміщуючого компонента можна регулювати швидкість процесів структуроутворення, тим самим коригуючи набір ранньої міцності штучного каменю на основі лужних золовмісних цементів.

Визначено вплив виду і вмісту лужного компонента на швидкість протікання процесів структуроутворення, та встановлено, що для досліджуваних в'язучих систем найбільш ефективним лужним компонентом є кальцинована сода та суміш соди з метасилікатом натрію, це дає можливість отримати штучний камінь з міцністю на 2 добу тверднення в межах 11,2...13,6 МПа, а на 28 добу тверднення в нормальних умовах – 39...42 МПа.

Показано можливість управління строками тужавлення та легкоукладальністю лужних золовмісних цементів шляхом коригування вмісту пластифікатора та його рН показника в межах 8,25...9,9. Слід також відмітити, що сумісна дія лужного компонента та пластифікуючої добавки буде забезпечувати направлений синтез низькоосновних гідросилікатних та гідроалюмосилікатних фаз, які будуть сприяти формуванню щільної однорідної мікроструктури цементного каменю.

ЛІТЕРАТУРА

1. Глуховский В.Д. Щелочные и щелочно-щелочноземельные гидравлические вяжущие и бетоны / В.Д. Глуховский // Киев: Вища школа, 1979. – 232 с.
2. Кривенко П.В. Лужні цементі: термінологія, класифікація, галузі застосування / П.В. Кривенко // Будівельні матеріали і конструкції. – 1995. - №1. – С.23-24.
4. Кривенко П.В. Специальные шлакощелочные цементы / П.В. Кривенко. – К.: Будівельник, 1992. – 192 с.
5. Сергеев А. М. Использование в строительстве отходов энергетической промышленности / А. М. Сергеев. – Киев: Будівельник, 1984. – 120 с.
6. Krivenko P.V. Fly Ash-Alkali Cements and Concretes: In. Proceed. 4th CANMET-ACI Intern. Conf. on [“Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete”], (Istanbul, 1992) / P.V. Krivenko. – Istanbul, 1992. – P.721-734.

7. Активність високонаповнених зололужних композицій на основі золи-виносу / П.В. Кривенко, Г.Р. Блажис, В.І. Гоц, Г.С. Ростовська // Вісник Придніпровської державної академії будівництва. – 2002. – № 9. – С. 29 – 36.

8. Krivenko P.V. Classification and Characteristics of Alkali-Activated / P.V. Krivenko, A. Fernandes-Jimenes, A. Palomo // Journal of the Ceramic Society. – Vol. 40, 1. – January, 2012. – P. 69-75.

9. Krivenko P.V. Fly Ash Based Alkaline Cements application: Proceeding of 2007 - Intern. Conf. [“Alkali Activated Materials – Research, Production and Utilization”], (Praga, 2007) / P.V. Krivenko, G. Yu. Kovalchuk. – Praga, 2007. – P. 313-332.

10. Цементы и бетоны на основе топливных зол и шлаков: Монография / П.В. Кривенко, Е.К. Пушкарева, В.И. Гоц, Г.Ю. Ковальчук – Киев. – ООО «ИПК Экспресс – Полиграф». – 2012. – 258 с.

11. Ефективні шляхи використання паливних зол у промисловості будівельних матеріалів / П.В. Кривенко, К.К. Пушкарьова, Г.Ю. Ковальчук, О.Ю. Ковальчук // Науково-виробничий журнал Будівництво. Наука. Проекти. Економіка. – Київ, 2013. – В. 1(13). – С. 18-25.

12. Palomo A. Alkaline Activation of Fly Ash: NMR Study of the Reaction Products / A. Palomo, A. Alonso, A. Fernandes-Jimenez // In: Journal of the American Ceramic Society. – 87 (6). –(2004). – P. 1141-1145.

<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.15512916.2004.01141.x/abstract>

УПРАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССАМИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ЩЕЛОЧНЫХ ЗОЛОСОДЕРЖАЩИХ ЦЕМЕНТОВ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ СВОЙСТВ ИСКУССТВЕННОГО КАМНЯ

© Кривенко П.В., Ковальчук А.Ю., Грабовчак В.В.

Определены особенности влияния кальцийсодержащих компонентов, щелочных составляющих и пластифицирующих добавок на скорость протекания процессов структурообразования щелочных золосодержащих цементов и свойств искусственного камня на их основе.

Ключевые слова: зола-унос, щелочные цементы, кальцийсодержащие компоненты, пластифицирующие добавки.

CONTROL OF PROCESSES OF ALKALINE ASH-CONTAINING CEMENT STRUCTURE FORMATION FOR IMPROVING PROPERTIES OF ARTIFICIAL STONE

© Krivenko P.V., Kovalchuk A.Yu., Grabovchak V.V.

Were determined peculiarities of Ca-containing components, alkaline components and plasticizing admixtures influence on speed of structure formation processes of fly ash containing alkali activated cements and properties of artificial stone of their basis.

Key words: fly ash, alkali activated cements, calcium-containing components, plasticizing admixtures.

Acknowledgment This outcome has been achieved with the financial support of the research plan SUPMAT – promotion of Further Education of Research Workers from Advanced Building Material Centres CZ. 1.07/2.3.00/20.0111.