

УДК 691:66-96

ШЛЯХИ ПІДВИЩЕННЯ МЦНОСТІ НИЗЬКОКЛІНКЕРНОГО ШЛАКОПОРТЛАНДЦЕМЕНТУ

ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ПРОЧНОСТИ НИЗКО КЛИНКЕРНОЙ ШЛАКОПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

WAYS TO INCREASE THE STRENGTH OF LOW-RESISTANT SLAG PORTLAND CEMENT CLINKER

Дворкін Л. Й., д.т.н., професор, Мironenko А. В., к.т.н., доцент, Степасюк Ю.О., аспірант, Більчук В.О., студент ФБА (Національний університет водного господарства та природокористування, м. Рівне)

Дворкин Л. И., д.т.н., профессор, Мironenko А. В., к.т.н., доцент, Степасюк Ю.А., аспирант, Бильчук В.А., студент ФБА (Национальный университет водного хозяйства и природопользования, г. Ровно)

Dvorkin L. J., doctor of technical sciences, professor, Mironenko A. V., candidate of technical sciences, associate professor, Stepasyuk Y. O., post-graduate student, Bilchuk V. O., student FBA (National university of water management and nature resources us, Rivne)

В статті наведені результати досліджень шлакопортландцементу зі вмістом клинкеру 5-19 %. Визначені оптимальні склади і параметри виробництва та запропоновані комплексні добавки – модифікатори для отримання шлакопортландцементу з активністю до 50 МПа.

В статье приведены результаты исследований шлакопортландцемента с содержанием клинкера 5-19 %. Определены оптимальные составы и параметры производства, предложены комплексные добавки-модификаторы для получения шлакопортландцемента с активностью до 50 МПа.

The article presents the results of studies with resistant slag Portland cement clinker containing 5-19%. The optimal composition and parameters of the proposed complex and supplements - modifiers for resistant slag Portland cement with activity up to 50 MPa.

Ключові слова:

Енергозбереження, шлакопортландцемент, клінкер, фосфогіпс, добавки-модифікатори.

Энергосбережения, шлакопортландцемент, клинкер, фосфогипс, добавки-модификаторы.

Energy, resistant slag Portland cement, clinker, phosphogypsum, supplements - modifiers.

Основною тенденцією сучасного розвитку будівельної промисловості та будівництва є їх перехід на економічні енергоресурсозберігаючі технології виробництва будівельних матеріалів. Значна частина потреб у сировинних матеріалах може задовольнятися за рахунок широкого використання вторинних ресурсів і відходів промисловості. Одним із найбільш затребуваних матеріалів у сучасному будівництві є портландцемент. Виробництво цементного клінкеру, як напівфабрикату для виготовлення портландцементу, вимагає високих затрат палива і енергії, що призводить до значного збільшення собівартості цементу, тому актуальним є вирішення проблеми його раціонального використання.

Зменшення витрати клінкеру досягається використанням змішаних та композиційних цементів. З них найбільш широко використовують шлакопортландцемент (ШПЦ). Згідно ДСТУ БВ. 2. 7.-46 і EN 197-1 ШПЦ відносять до цементу III типу загальнобудівельного призначення. В будівництві найбільш поширений ШПЦ, що містить 40 - 50% цементного клінкеру. На нього припадає більше 20% всього світового виробництва цементу.

В ДСТУ Б В.2.7-46:96 було передбачено виробництво двох груп шлакопортландцементу А і Б з вмістом клінкеру 35-64% і 20-34% відповідно. В останній редакції стандарту України ДСТУ Б В.2.7-46:2010 так само як і в європейських нормах EN 197-1 передбачений шлакопортландцемент "ШПЦ III/В" із вмістом портландцементного клінкеру в межах 5 – 19%. Технологія такого цементу з активністю 30 МПа і вище розроблена недостатньо і потребує додаткових досліджень.

Активність ШПЦ формується за рахунок активності клінкерної складової, а також гідравлічної активності шлаків, що виявляється при взаємодії шлаків з продуктами гідратації клінкеру. Відомо, що поряд зі складом і структурою шлаків на якість ШПЦ впливає також хіміко-мінералогічний склад клінкеру. Найбільший ефект в поєднанні з доменним гранульованим шлаком дає застосування клінкеру з підвищенням вмістом активних мінералів ($C_3A + C_3S = 65-75\%$). Бажано застосовувати алітові середньоалюмінатні клінкери ($C_3S = 60-65\%$; $C_3A \leq 8\%$). [1]

Очевидно, що для підвищення активності ШПЦ, особливо з максимальним вмістом шлаку і, відповідно, мінімальним – клінкеру, велике значення має встановлення оптимального вмісту сульфатного компоненту,

тонкості помелу складових цементу і вибір відповідного модифікатора. Позитивний ефект досягається при введенні в процесі помелу шлакових цементів добавок пластифікаторів та прискорювачів твердіння.

Економічна доцільність використання малоклінкерного шлакопортландцементу також не викликає сумнівів. Для отримання 1 кВт-год електроенергії на електростанціях України затрачається від 0,3...0,37 кг умовного палива, енергозатрати на отримання клінкеру становлять 120...140 кг ум.п./т для заводів сухого способу та до 240 кг для заводів мокрого способу [4]. При економії 50% клінкеру зменшення енергозатрат на його отримання складе 60...120 кг ум.п./т,

Метою даної роботи було вивчення комплексного впливу на міцність малоклінкерного шлакопортландцементу вмісту клінкеру, сульфатного активізатора, а також інтенсифікатора твердіння, питомої поверхні і суперпластифікатора.

В дослідженнях використовували гранульований доменний шлак Криворізького металургійного комбінату. В якості цементного клінкеру (Кл) використовували клінкер Здолбунівського заводу "ПАТ Волинь-Цемент" В якості сульфатного компоненту ШПЦ застосовували фосфогіпс-дигідрат (ФГ) Рівненського ПАТ "Азот". Хімічний склад матеріалів наведений в табл.1.

Таблиця 1

Хімічний склад матеріалів

Вид матеріалів	Вміст оксидів, мас. %							
	Доменний гранульований шлак	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	MnO
39,52		6,49	0,12	47,13	3,10	1,74	1,15	0,60
Фосфогіпс	CaO	SO ₃	P ₂ O ₅	Cl	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	F	MgO
	38,4	59,7	0,67	0,01	0,15	0,36	0,13	0,003
Клінкер	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ O	SO ₃	CaO _B
	22,47	5,26	4,07	66,18	0,64	0,29	0,46	0,42

За модулем основності шлак є основним (модуль основності $M_0=1,1$) з коефіцієнтом якості $K=1,44$.

Середній вміст мінералів у клінкері складає, мас. %: $C_3S - 57,09$; $C_2S - 21,22$; $C_3A - 6,86$, $C_4AF - 12,20$.

В якості пластифікуючої добавки було використано суперпластифікатор СП-1(С-3) (ТУ 5870-005-58042865-2005) Новомосковського підприємства "Полипласт", а добавки інтенсифікатора твердіння - фторид кальцію CaF_2 .

Основні дослідження були виконані із застосуванням математичного планування експерименту. Для цього був реалізований трьохрівневий п'ятифакторний план На-5[3], умови планування якого наведені в табл. 2.

Таблиця 2

Умови планування експерименту

№	Фактори		Рівні варіювання			Інтервал варіювання
	Натуральні	Кодовані	-1	0	+1	
1	Вміст клінкеру, %	X ₁	5	12	19	7
2	Вміст фосфогіпсу в перерахунку на SO ₃ , %	X ₂	3,12	4,67	6,23	1,55
3	Питома поверхня в'язучого, м ² /кг	X ₃	300	400	500	100
4	Вміст інтенсифікатора твердіння (CaF ₂), %	X ₄	0	1	2	1
5	Вміст суперпластифікатора С-3, %	X ₅	0	0,5	1	0,5

У ході досліджень в кожній точці плану виготовляли цементно-піщаний розчин складу в'язуче : пісок 1 : 3, визначали водов'язуче відношення (В/В'яз) для досягнення розпливу конуса розчину на струшуючому столику не менше 106 мм, міцність зразків-балочок на стиск і згин у віці 7 і 28 діб.

Після проведення обробки і статистичного аналізу експериментальних даних отримані математичні моделі міцності на згин та стиск стандартних розчинів на основі досліджуваних в'язучих у вигляді поліноміальних рівнянь регресії, які наведені в табл. 3.

Таблиця 3

Експериментально-статистичні моделі міцності розчинів на малоклінкерному шлакопортландцементі

Вихідні параметри	Статистичні моделі
Водо-цементне відношення	$В/Ц=0,36+0,01X_3+0,01X_4-0,03X_5-0,01X_2^2+0,02X_3^2-0,02X_4^2+0,01X_1X_2$
Міцність на стиск у віці 28діб	$R_{ст}^{28}=32,19+5,73X_1-0,7X_2+1,49X_3+0,22X_4+1,19X_5-6,32X_1^2-2,42X_2^2-3,22X_3^2-4,17X_4^2+1,33X_5^2-0,65X_1X_2-1,53X_1X_3-2,69X_1X_4-0,55X_1X_5+1,28X_2X_3+0,4X_2X_4-3,65X_2X_5-0,86X_3X_4+0,2X_3X_5+2,91X_4X_5$

Графічні залежності, які ілюструють вплив технологічних факторів на водо-цементне відношення та міцність малоклінкерного ШПЦ на стиск у віці 28 діб наведені на рис. 1, 2, 3.

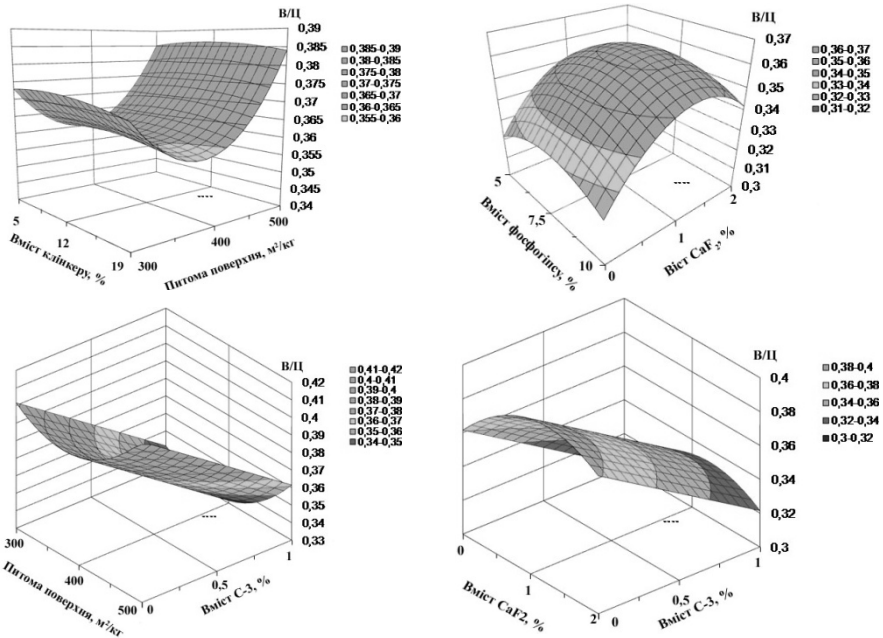


Рис. 1. Вплив технологічних факторів на водо-цементне відношення розчинів на основі малоклінкерного шлакопортландцементу.

Аналізуючи графіки, наведені на рис.1, приходимо до висновку, що збільшення вмісту клінкеру суттєво не впливає на водоцементне відношення. Суттєвий вплив на нього має величина питомої поверхні в'язучого. При збільшенні питомої поверхні до величини 400 м²/кг водопотреба в'язучого знижується, що пов'язано із збільшенням пластичності розчинів при збільшенні дисперсності частинок в'язучого, проте надмірне її збільшення призводить до різкого зростання В/Ц. Також до деякого зростання водопотреби призводить збільшення вмісту активатора твердіння фториду кальцію. Вплив даних двох факторів носить екстремальний характер. Збільшення вмісту фосфогіпсу до величини 7,5 % (4,63 % у перерахунку на SO₃) у загальній масі в'язучого призводить до незначного збільшення В/Ц, це збільшення пов'язане з утворенням підвищеної кількості еtringіту в результаті взаємодії алюмінатної складової цементного клінкеру з сульфатною складовою фосфогіпсу. Проте коли алюмінатна складова повністю витрачається на його утворення, то подальше збільшення вмісту фосфогіпсу веде до незначного зниження В/Ц. За таких умов для зниження кількості води необхідної для отримання розчину з розпливом конусу рівним 106-115 мм доцільним є введення суперпластифікатора С-3, що дозволяє зменшити водопотребу від В/Ц=0,39 до В/Ц=0,33 і, відповідно,

збільшити міцність зразків. Вплив суперпластифікатора на В/Ц найбільший і він носить практично лінійний характер (рис. 1).

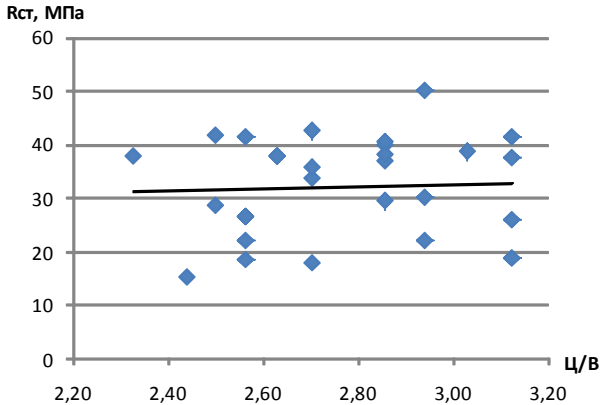
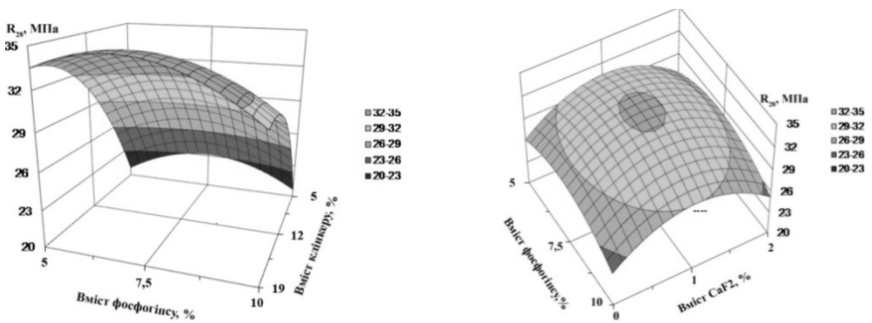


Рис. 2. Графік залежності міцності на стиск зразків у віці 28 діб від величини цементно-водного відношення.

Аналізуючи графічну залежність зображену на рис. 2 можна прийти до висновку, що при однаковому значенні Ц/В можна отримувати зразки з різною міцністю за умови суттєвого коливання інших технологічних факторів (табл.2). До зростання активності в'язучого, яке має однакову водопотребу, основним чином приводить збільшення вмісту клінкеру у в'язучому, а також збільшення вмісту фосфогіпсу до величини 7,5% (4,63 % у перерахунку на SO₃), добавки активізатора твердіння CaF₂ до величини 1% і суперпластифікатора С-3 до величини 1%. Також позитивно на активність в'язучого з однаковим Ц/В впливає збільшення питомої поверхні.



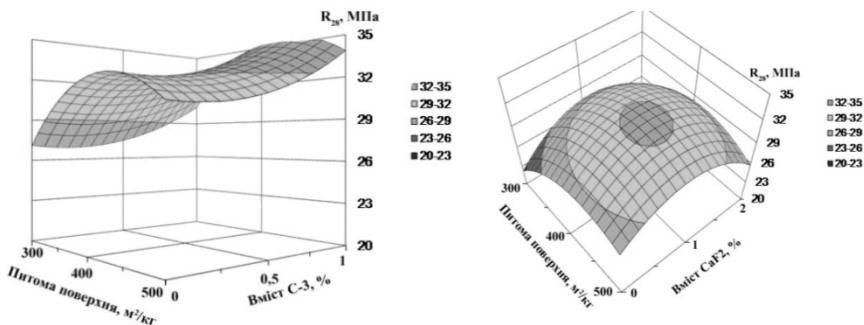


Рис. 3. Вплив технологічних факторів на міцність зразків у віці 28 діб виготовлених на основі малоклінкерного шлакопортландцементу.

Аналізуючи наведені на рис. 3 графіки, приходимо до висновку, що найбільший вплив на активність малоклінкерного шлакопортландцементу має вміст клінкеру у в'язучому, при збільшенні якого міцність ШПЦ збільшується на 10-15%. Також позитивно на міцність впливає збільшення вмісту добавки фториду кальцію, оптимальний вміст якої складає 1% від маси в'язучого. Подальше збільшення його вмісту призводить до спаду міцності зразків, що пояснюється збільшенням водопотреби суміші. Також зростанню міцності сприяє збільшення питомої поверхні в'язучого, але це призводить до зростання В/Ц суміші, тому для підвищення активності ШПЦ доцільне введення суперпластифікатора, що дозволяє зменшити його водопотребу. Оптимальна витрата суперпластифікатора у складі в'язучого становить 1%. Збільшення вмісту фосфогіпсу до 7,5% (4,63 % у перерахунку на SO₃) призводить до збільшення активності в'язучого, але подальше його зростання негативно впливає на міцність

Висновок: дослідження показали можливість отримання малоклінкерного шлакопортландцементу активністю більше 50 МПа із застосуванням двохкомпонентних добавок-модифікаторів: суперпластифікатора С-3 та активізатора твердіння фториду кальцію (CaF₂). При цьому в'язуче має наступний склад: вміст клінкеру – 12%, вміст доменного гранульованого шлаку – 88%, вміст фосфогіпсу – 7,5% (в перерахунку на SO₃ - 4,63%). Питома поверхня в'язучого складає 400 м²/кг, витрата добавки суперпластифікатора С-3 – 1%, та добавки ативізатора твердіння фториду кальцію (CaF₂) – 1% від загальної маси в'язучого.

1. Рунова Р.Ф., Дворкін Л.Й., Дворкін О.Л., Носовський Ю.Л. В'язучі речовини: Підручник. - К.: Основа, 2012. 2. Дворкін Л.Й., Дворкін О.Л., Пушкарьова К.К., Кочевих М.О., Мохорт М.А., Безсмертний М.П. Використання техногенних продуктів у будівництві.- Рівне: НУВГП, 2009 3. Дворкін Л.Й. Розв'язування будівельно-технологічних задач методами математичного планування експерименту /Дворкін Л.Й., Дворкін О.Л., Житковський В.В. - Рівне: НУВГП, 2011. 4. Дворкин Л.И. Снижение расхода цемента и топлива в производстве сборного железобетона. - Киев: Вища школа, 1985