

УДК 691:66-96

**МЕХАНОХІМІЧНА АКТИВАЦІЯ МАЛОКЛІНКЕРНИХ
КОМПОЗИЦІЙНИХ ЦЕМЕНТІВ**

**МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ МАЛОКЛИНКЕРНИХ
КОМПОЗИЦИОННЫХ ЦЕМЕНТОВ**

**MECHANOCHEMICAL ACTIVATION OF LOW CLINKER
COMPOSITE CEMENT**

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

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

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

У статті наведені результати досліджень композиційних цементів низької водопотреби із вмістом клінкеру 12...40%. Показана ефективність їх механохімічної активації з використанням суперпластифікаторів різних типів та кремнійфтористого натрію.

В статье приведены результаты исследований композиционных цементов низкой водопотребности с содержанием клинкера 12 ... 40%. Показана эффективность их механохимической активации с использованием суперпластификаторов различных типов и кремнефтористого натрия.

In the article are presented the results of studies the low water demand composite cements with clinker content 12 ... 40%. The efficiency of mechanical activation using different types of superplasticizers and kremeniyftorystoho sodium.

Ключові слова:

Енергозбереження, клінкер, мінеральні добавки, добавки-модифікатори, суперпластифікатор.

Энергосбережение, клинкер, минеральные добавки, добавки-модификаторы, суперпластификатор.

Energy saving, clinker, mineral supplements, additives-modifiers, superplasticizer.

Одним із шляхів підвищення активності малоклінкерних цементів, які містять значну кількість активних мінеральних добавок, є їх механохімічна активація. Тому ще в 90-х роках минулого століття були запропоновані тонкомелені багатокomпонентні цементи та цементи (в'язучі) низької водопотреби [1]. В останні роки розроблені суперпластифікатори нового покоління, ефективні інтенсифікатори помелу, добавки-активізатори тверднення змішаних в'язучих, що дозволяє суттєво модифікувати технологію і властивості таких цементів. Тому у даній роботі наводяться деякі результати експериментальних досліджень активованих композиційних в'язучих низької водопотреби – золівмісних цементів низької водопотреби та малоклінкерного шлакопортландцементу.

При дослідженні цементів низької водопотреби (ЦНВ) у якості вихідних використовували: портландцемент ПЦ І-500 ПАТ "Волинь – цемент", доменний гранульований шлак Криворізького металургійного комбінату, золу-виносу Бурштинської ТЕС.

Питома поверхня портландцементу без додаткового помелу складає 280...320 м²/кг. Дисперсність золи залежить від товщини помелу пилоподібного палива і зазвичай при вловлюванні її електрофільтрами наближається до питомої поверхні портландцементу 250...300 м²/кг. Отримання цементів низької водопотреби можна здійснювати як помелом клінкеру, так і домелом рядового портландцементу з відповідними мінеральними добавками в присутності добавки суперпластифікатора. Другий спосіб є більш технологічним для заводів залізобетонних виробів та будівельних організацій.

Введення суперпластифікатора позитивно впливає на кінетику помелу золівмісного ЦНВ (рис.1) скорочуючи при цьому його тривалість, що відповідає відомим даним [2]. Однак для підвищення питомої поверхні і зниження енергозатрат раціональніше використовувати інтенсифікатори помелу, зокрема пропіленгліколі. При додатковому помелі в лабораторному кульовому млині протягом однієї години питома поверхня в'язучого збільшується до 430...480 м²/кг, протягом двох годин - до 540...570 м²/кг, а у випадку введення добавки інтенсифікатора помелу у кількості 0,04% становить 580...620 м²/кг. При тривалості помелу три години з використанням інтенсифікатора отримання питомої поверхні в'язучого 740...760 м²/кг, без використання інтенсифікатора - 600...680 м²/кг. Подальше збільшення часу помелу у лабораторних умовах до 4-х годин

суттєво не збільшує питому поверхню. Залежність питомої поверхні від виду і кількості добавки суперпластифікатора та тривалості помелу наведена на рис.1.

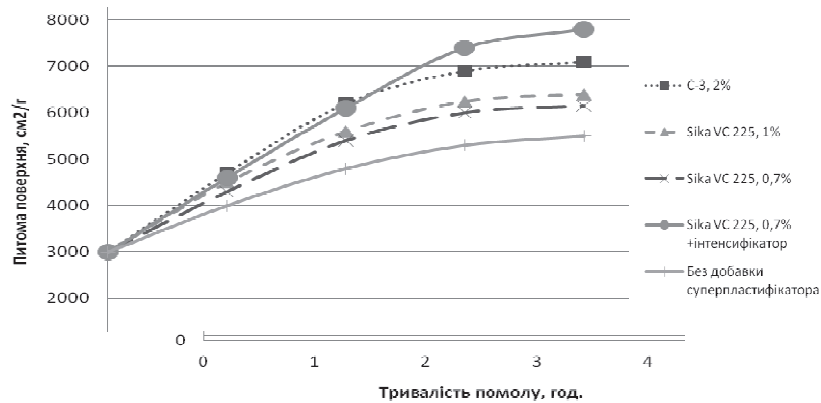


Рис.1. Залежність питомої поверхні від виду і кількості добавки суперпластифікатора та тривалості помелу

Вид і вміст добавки суперпластифікатора та дисперсність отриманого в'язучого суттєво впливають на його нормальну густоту (НГ) та міцність, про що свідчать дані табл.1.

Таблиця 1

Властивості золівмісних ЦНВ

№	Супер пластифікатор		Питома поверхня, м²/кг	НГ, %	Міцність на згин, МПа, у віці, діб			Міцність на стиск, МПа, у віці, діб		
	Назва і витрата	Тип			2	7	28	2	7	28
1	- ¹⁾	-	285	26	4	7,4	7,9	11,4	20,3	29,4
2	- ²⁾	-	520	26,5	4,7	6,1	7,5	13,2	28,3	41,8
3	SP3, 1% ²⁾	AK	535	20,5	3,6	5,7	6,9	12,5	25,2	42,3
4	-	-	285	29	2,1	4,1	6,5	8,6	18,7	45
5	SP3, 1%	AK	315	22,5	1,8	4,2	6,2	7,6	19,2	47,5
6	-	-	520	27	4,4	6,6	8	12,3	25	43,1
7	SP3, 1%	AK	540	22,5	4,7	6,5	7,9	12	29,3	47,6
8	SP3 2 %		535	20,5	3,5	6,2	6,9	11,3	25,0	43,4

Продовження табл. 1

№	Супер пластифікатор		Питома поверхня, м ² /кг	НГ, %	Міцність на згин, МПа, у віці, діб			Міцність на стиск, МПа, у віці, діб		
	Назва і витрата	Тип			2	7	28	2	7	28
9	C-3, 1%	НФ	560	22,5	4,4	6,7	7,2	19,2	31	45
10	C-3, 2%		570	21	2,7	6,5	9,2	12,6	30,8	45,1
11	SikaVC 1%	ПК	548	17	6,1	8,1	10	24,4	44,3	61
12	SikaVC, 0,7%		540	19	6,3	8,6	10,8	24	48	65
13	SikaVC, 0,7%		728	19,5	6,4	8,2	9,5	24,4	35	64
14	SikaVC, 0,7% ³⁾		645	19,5	6,4	9,3	11,3	26	52	70
15	SikaVC, 0,35%		558	22	5,8	7,9	10	20	38	63
16	SikaVC, 0,7% ³⁾		759	20,5	6,9	8,5	9,5	30	45	70
17	SikaVC, 0,35%		525	22,5	5,2	6,8	8	25	30	58

Примітки: **1.** Контрольна точка, для визначення активності ПЦ; **2.** У якості наповнювача – кварцовий пісок; **3.** З добавкою інтенсифікатора помелу (пропіленгліколь). **4.** Позначення типу суперпластифікатора: АК – акрилатний, НФ – нафталінформальдегідний, ПК - полікарбоксилатний

Аналізуючи отримані дані, приходимо до висновку, що збільшення питомої поверхні понад 500 м²/кг призводить до збільшення міцності на стиск і згин в усі терміни твердіння. Однак при питомій поверхні близько 700 м²/кг спостерігається в основному збільшення ранньої міцності, але у віці 28 діб міцність практично не зростає. Тому висока дисперсність в'язучого доцільна у випадках, коли необхідно забезпечити високу ранню міцність. Підвищена дисперсність ЦНВ у віці 28 діб краще проявляється на його активності ніж на міцності на згин, а у ранньому віці навпаки.

При проведенні дослідів було встановлено, що найвищу міцність в'язучого на стиск та згин отримали при використанні суперпластифікатора полікарбоксилатного типу Sika ViscoCrete 225. Це можна пояснити тим, що даний суперпластифікатор має найвищу водоредукуючу здатність, яка позначається на зменшенні НГ і В/В_{в'яз} відношення. Зокрема при вмісті суперпластифікатора 0,35% від маси в'язучого НГ знижується з 27% до 22,5%, а водов'язуче відношення – з 0,42 до 0,33. Збільшення вмісту суперпластифікатора до 1 % призводить до зниження НГ до 17%, а В/В_{в'яз} до 0,23. Таким чином, оптимальним можна вважати вміст суперпластифікатора у в'язучому 0,7%. Так, зміна вмісту суперпластифікатора від 0,35 до 0,7% активність в'язучого збільшується у 2...2,2 рази в усі терміни твердіння. Подальше збільшення кількості добавки недоцільне, тому що міцність практично не зростає. Міцність на згин суттєво не залежить від витрати

суперпластифікатора, і зростає лише на 25...40% при збільшенні витрати СП від 0,35% до 1%.

До підвищення ранньої міцності композиційних золовмістних в'язучих приводить введення добавок кремнійфториду натрія і фтористого кальція (Рис. 2, 3).

Добавка 0,3% Na_2SiF_6 сприяє збільшенню міцності на стиск в'язучих при вмісті 30% золи-виносу при твердненні в нормальних умовах через 1 добу на 27%; 0,5% на 36%; та 1,0% на 41%; через 3 доби збільшення міцності на стиск складо відповідно 20; 27 і 30%. У тих же межах підвищується і міцність на згин: 25...35% через 1 добу і 29...33% через 3 доби. При збільшенні вмісту золи-виносу до 40% ефект збільшення міцності, як правило, знижується. Збільшення міцності цементно-зольних в'язучих при введенні добавки CaF_2 , як видно з рис. 2 менш значущі.

Фторид кальцію, будучи менш розчинним ніж Na_2SiF_6 , значно менше змінює іонну силу рідкої фази тверднучого цементно-зольного каменю [5], що відповідно відображається і на величині ефекту активації.

Наші дані показують «затухаючу» дію добавок фторидів на міцність цементно-зольних в'язучих у 28 діб і після тепловологісної обробки. При введенні Na_2SiF_6 , збільшення міцності у 28 діб нормального тверднення складає 4...8%, у цих же межах змінюється і міцність цементно-зольних розчинів після пропарювання.

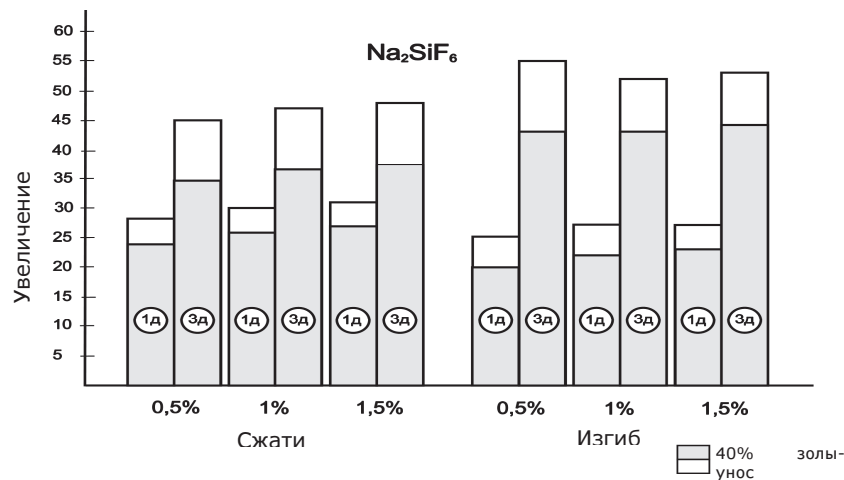


Рис. 2. Збільшення міцності цементно-зольного в'язучого при введенні добавки Na_2SiF_6 :

1д – вік 1 доба ; 3д - вік 3 діб

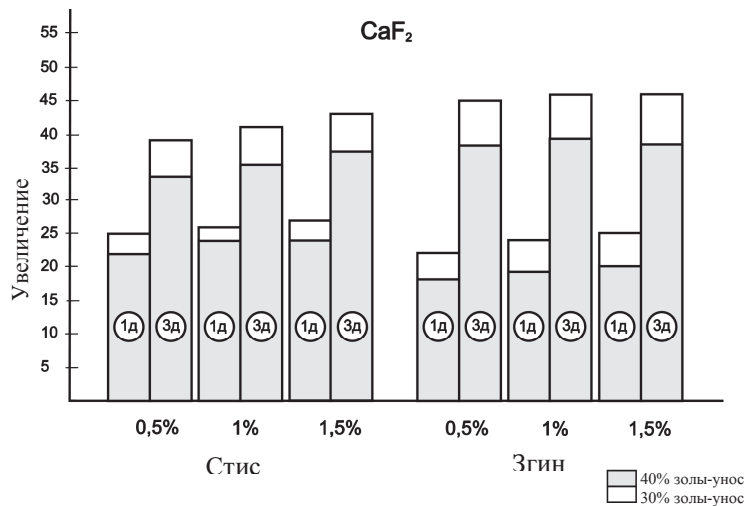


Рис.3. Збільшення міцності цементно-золяного в'язучого при введенні добавки CaF₂:

1д – вік 1 доба ; 3д - вік 3 діб

Аналіз експериментальних результатів підтверджує можливість заміни до 60% клінкера у в'язучому композиційною мінеральною добавкою без зниження активності цементу при його домолі до питомої поверхні 450...500 м²/кг і введенні суперпластифікатора типу С-3 у кількості 1,5...2%. Нормальна густина такого в'язучого знаходиться у межах 20...22%. Воно характеризується швидким зростанням міцності, яка уже у 2-х добовому віці досягає 50% марочної. Рання міцність цементу практично лінійно знижується зі збільшенням вмісту в ньому пилу, при введенні композиційної добавки негативний вплив збільшення співвідношення пил:шлак відчувається тим раніше, чим більший сумарний вміст добавки. При досягненні питомої поверхні в'язучого більше 450 м²/кг її вплив на ранню міцність стабілізується. Вплив добавки суперпластифікатора найбільше відчувається при дозуванні у межах 1,3...1,5% від маси в'язучого.

Метою досліджень малоклінкерного шлакопортландцементу було вивчення комплексного впливу на його міцність вмісту клінкера, сульфатного активізатора, суперпластифікатора, а також інтенсифікатора твердіння та питомої поверхні.

В дослідженнях використовували гранульований доменний шлак Криворізького металургійного комбінату, який можна віднести до основних шлаків (M₀=1,09), клінкер Здолбунівського заводу "ПАТ Волинь-Цемент" (C₃S=57,1 %, C₂S=21,27 %, C₃A=6,87 %, C₄AF=12,19 %), який за мінералогічним складом можна віднести до типових середньоалюмінатних клінкерів, що випускаються цементними заводами України. В якості

сульфатного компоненту ШПЦ застосовували фосфогіпс-дигідрат (ФГ) Рівненського ПАТ "Азот". 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.

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 водоцементного відношення та міцності на стиск стандартних розчинів на основі досліджуваних в'язучих у вигляді поліноміальних рівнянь регресії, які наведені в табл.3.

Графічні залежності, які ілюструють вплив технологічних факторів на міцність малоклінкерного ШПЦ на стиск у віці 28 діб наведені на рис. 4.

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	3,03	4,5	5,97	1,47
3	Питома поверхня в'язучого, м ² /кг	X ₃	450	550	650	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

Таблиця 3

Експериментально-статистичні моделі міцності розчинів на малоклінкерному шлакопортландцементі

Вихідні параметри	Статистичні моделі
Водоцементне 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 28 діб	$R_{ст}^{28}=32,19+5,73X_1-0,7X_2+1,49X_3+0,22X_4+1,19X_5-6,32X_1^2-2,42X_2^2-3,22X_3^2-4,17X_4^2+1,33X_5^2-0,65X_1X_2-1,53X_1X_3-2,69X_1X_4-0,55X_1X_5+1,28X_2X_3+0,4X_2X_4-3,65X_2X_5-0,86X_3X_4+0,2X_3X_5+2,91X_4X_5$

Аналізуючи наведені на рис. 2.7 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.

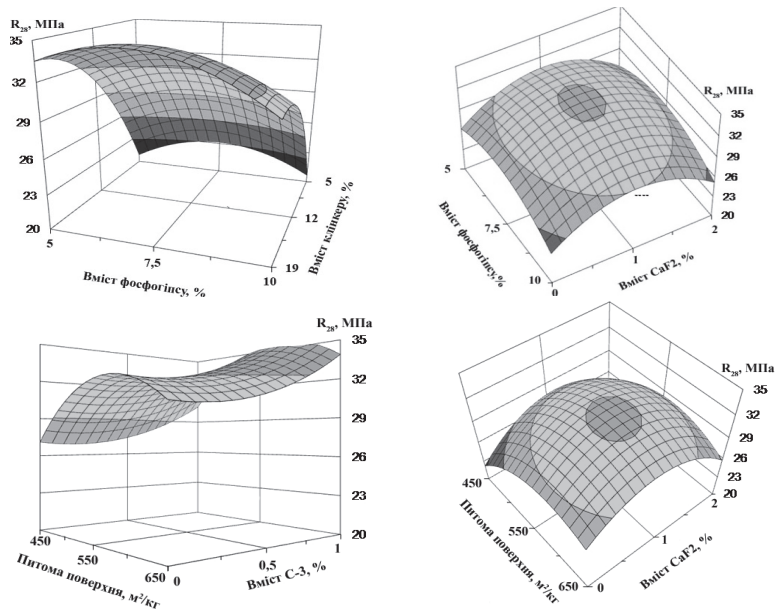


Рис.4. Вплив технологічних факторів на міцність зразків у віці 28 діб виготовлених на основі малоклінкерного шлакопортландцементу

Зростанню міцності сприяє збільшення питомої поверхні в'язучого, але це призводить до зростання В/Ц суміші, тому для підвищення активності малоклінкерного ШПЦ доцільне введення суперпластифікатора, що дозволяє зменшити його водопотребу. Збільшення вмісту фосфогіпсу до 7,5% (4,5 % у перерахунку на SO₃) призводить до збільшення активності в'язучого, але подальше його зростання негативно впливає на міцність.

Другий етап досліджень був пов'язаний із встановленням впливу прискорювачів твердіння на міцнісні характеристики в'язучого з різною величиною питомої поверхні.

Наші дослідження показали (табл.4), що найбільш ефективним прискорювачем твердіння для малоклінкерного шлакопортландцементу є кремнійфтористий натрій (Na₂SiF₆). Міцність в'язучого при збільшенні його

вмісту до величини 2-% зростає більше чим в 1,5 рази, але подальше збільшення вмісту Na_2SiF_6 призводить до зниження міцності, що пов'язано зі збільшенням В/Ц. Із збільшенням питомої поверхні цементу вплив прискорювачів твердіння на міцнісні характеристики в'язучого стає незначним.

Таблиця 4

Вплив добавок прискорювачів твердіння на міцність малоклінкерного шлакопортландцементу

№	Добавка		Питома поверхня 450 м ² /кг				Питома поверхня 550 м ² /кг					
			В/В _ж	Міцність при згині, МПа		Міцність при стиску, Мпа		В/В _ж	Міцність при згині, МПа		Міцність при стиску, Мпа	
	Вид	Вміс, мас. %		7 діб	28 діб	7 діб	28 діб		7 діб	28 діб	7 діб	28 діб
1	Без добавок (контрольний)	-	0,33	5,1	0,33	16,3	25,4	0,32	7,4	32,8	10,8	48,3
2	Na_2SiF_6	1,0	0,35	7,1	9,5	28,4	33,2	0,34	6,5	9,0	26,0	44,1
3	Na_2SiF_6	2,0	0,38	6,8	9,5	29,6	44,3	0,37	7,4	9,0	21	45,6
4	Na_2SO_4	1,0	0,36	5,6	9,6	20,2	40,8	0,34	8,6	10,8	26,6	48,3
5	Na_2SO_4	2,0	0,36	5,0	8,4	16,2	36,0	0,36	7,4	11,1	26,2	47,5
6	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	1,0	0,34	5,4	8,9	17,6	40,5	0,34	7,7	10,1	27,6	46,7
7	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	2,0	0,36	5,2	8,8	13,4	21,8	0,36	6,5	11,2	24,2	42,1
8	CaCl_2	1,0	0,31	4,0	8,2	15	23,6	0,35	5,1	9,9	16,5	41,8
9	CaCl_2	2,0	0,32	4,7	8,6	22	23,4	0,36	5,1	10,0	26,0	41,3
10	FeCl_3	1,0	0,34	4,9	8,6	19	23,8	0,34	9,2	10,2	31,4	45,1
11	FeCl_3	2,0	0,35	4,7	8,9	19,2	19,7	0,36	8,1	10,7	29,2	47,4

Висновки: Виконані дослідження довели, що комплексна механохімічна активація малоклінкерних композиційних цементів дозволяє отримати їх марки М400...М500 при вмісті клінкеру 12...40%. Для підвищення ранньої міцності в якості активатора твердіння доцільно використовувати кремнійфтористий натрій.

1. Батраков В.Г. Бетони на вяжущих низкой водопотребности / Батраков В.Г., Башлыков Н.Ф., Бабаев Ш.Т. и др. // Бетон и железобетон. 1988. - №11. - С.4-6. 2. Юдович Б.Э. Цементы низкой водопотребности: новые результаты и перспективы / Б.Э.Юдович и др. // Цемент и его применение.- 2006.- Июль-август.- С.80-84. 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