

УДК 666.94

КОМПОЗИЦІЙНІ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТИ З ДОБАВКАМИ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТУ ТА ВАПНЯКУ

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТЫ С ДОБАВКАМИ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА И ИЗВЕСТНЯКА

COMPOSITE PORTLAND CEMENTS WITH THE ADDITIVES OF NATURAL ZEOLITE AND LIMESTONE

Гев`юк І.М., нач. лабораторії (ПАТ «Івано-Франківськцемент»), Кропивницька Т.П., к.т.н., доц., Саницький М.А., д.т.н., проф. (Національний університет «Львівська політехніка»)

Гевюк И.Н., нач. лаборатории (ОАО «Ивано-Франковскцемент»), Кропивницкая Т.П., к.т.н., доц., Саницкий М.А., д.т.н., проф. (Национальный университет «Львовская политехника»)

Geviuik I.N., head of laboratory (JSC “Ivano-Frankivskcement”), Kropyvnytska T.P., PhD., Sanytsky M.A., DrSc. (Lviv Polytechnic National University)

Встановлено фізико-хімічні закономірності впливу активних мінеральних добавок гідралічної (доменний гранульований шлак) і пуцоланічної (природний цеоліт) дії та наповнювача (вапняк) на властивості композиційних портландцементів.

Установлены физико-химические закономерности влияния активных минеральных добавок гидравлического (доменный гранулированный шлак) и пуцоланического (природный цеолит) действия и наполнителя (известняк) на свойства композиционных портландцементов.

Physical and chemical regularities of active mineral additives influence of hydraulic (blast furnace slag) and pozzolanic (natural zeolite) actions and filler (limestone) on properties of composite Portland cements are established.

Ключові слова:

Композиційні цементи, доменний гранульований шлак, природний цеоліт, вапняк.

Композиционные цементы, доменный гранулированный шлак, природный цеолит, известняк.

Composite cements, blast furnace slag, natural zeolite, limestone.

Стан питання та задачі дослідження. Вирішення проблеми енергозбереження в цементній промисловості в значній мірі визначається пошуком структурно-логічних та екологічних шляхів заміни частини портландцементного клінкеру вторинними компонентами з оптимізацією гранулометричного та речовинного складів цементів. Однією з основних тенденцій світової цементної промисловості є розроблення малоенерговмісних композиційних цементів. Значні резерви зниження енергоємності в'язучих на основі алітових портландцементних клінкерів забезпечує перехід до композиційних цементів з підвищеним вмістом активних мінеральних добавок гідралічної (доменний гранульований шлак) та пуцоланічної (зола виносення, цеоліт) дії. Гідралічна активність шлаку формується завдяки високому ступеню помелу і проходженню поверхневої реакції у лужному середовищі цементного каменю. Разом з тим, при збільшенні вмісту доменного шлаку погіршується розмелювальна здатність цементів. Щільна склоподібна структура і, як наслідок, підвищена абразивність доменного гранульованого шлаку вимагає додаткових витрат електроенергії на помел шлаковмісних цементів для забезпечення марочної міцності [1-4]. Високий ступінь дисперсності та відповідний хімічний склад золи виносення роблять її одним з найефективніших і зручних видів мінеральних добавок до цементів [5]. В той же час, зола виносення як добавка пуцоланічної дії характеризується недостатньо високою пуцолановою активністю.

Питання про часткову заміну портландцементного клінкеру на тонкодисперсні мінеральні добавки та наповнювачі у виробництві композиційних цементів вирішується на цементному заводі ПАТ "Івано-Франківськцемент", що є провідним підприємством цементної промисловості в Україні, де встановлене високотехнологічне обладнання відомих європейських компаній. Для сушіння природних і техногенних матеріалів (вапняку, цеоліту, піску, доменного шлаку та ін.) вихлопними газами з печі сухого способу виробництва проведена реконструкція обертової печі Ø3,6 м, що дає можливість одержувати композиційні цементи шляхом роздільного помелу клінкеру і добавок в млинах з сучасними сепараторами.

Тому значний практичний інтерес представляє дослідження сумісного впливу доменного гранульованого шлаку, природного цеоліту та вапняку на процеси гідратації і тверднення композиційних портландцементів. Розроблення мультимодальних композиційних цементів з наперед заданими властивостями є актуальним для подальшого розвитку ресурсо- та енергозберігаючих технологій у будівельній галузі.

Методи досліджень і матеріали. Для проведення досліджень використано портландцементи ПЦ І-500, ПЦ ІІ/А-Ш-400, ПЦ ІІ/А-П-400, ПЦ ІІ/Б-К-400 ПАТ "Івано-Франківськцемент" на основі портландцементного клінкеру нормованого мінералогічного складу (мас. %: C_3S – 60,42; C_2S –

13,62; C_3A – 7,06; C_4AF – 12,32; вміст лужних оксидів у перерахунку на Na_2O_e складає 0,8 мас.%). Як активні мінеральні добавки використано доменний гранульований шлак Криворізького металургійного комбінату (в сумі CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 становлять 92-96 мас.%; поглинання $CaSO_4$ з насиченого розчину – 231,4 мг/г), цеоліти Сокиринського родовища (вміст активного SiO_2 – 70-75 %). В якості карбонатного мікронаповнювача застосовано вапняк Дубівецького родовища з вмістом $CaCO_3$ – 95 мас.%.

Фізико-механічні властивості портландцементів досліджували згідно з діючими стандартами. Хімічний склад портландцементів і мінеральних добавок визначали з використанням рентгеноспектрометра ARL (OPTIM'X)9800, а гранулометричний склад – за допомогою лазерного аналізатора частинок. Вивчення фазового складу продуктів гідратації цементів виконано за допомогою комплексу сучасних фізико-хімічних методів аналізу: рентгенівської дифрактометрії, електронної мікроскопії, калориметрії. Хімічний склад мінеральних добавок наведено на рис. 1.

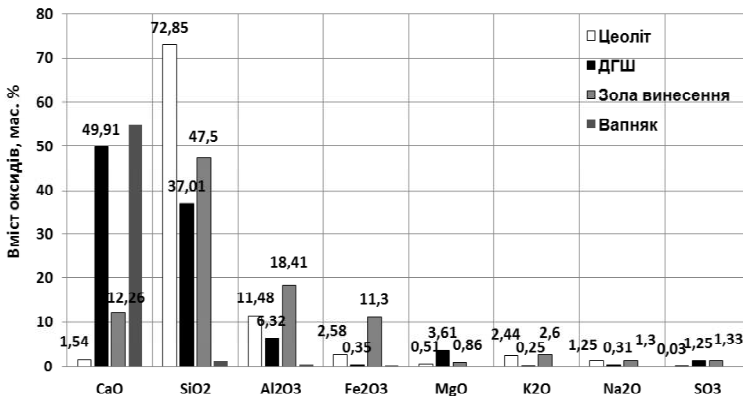


Рис. 1. Хімічний склад мінеральних добавок

Цеоліти Закарпаття є алюмосилікатами лужних і лужноземельних металів, містять від 60 до 80% клиноптилоліту $(Na_2, K_2)O \cdot Al_2O_3 \cdot 10SiO_2 \cdot 8H_2O$, пластинчатого цеоліту моноклінної сингонії, що відносяться до висококремнеземистих різновидів. Це природні кристалічні алюмосилікати, структура яких утворена тетраедрами SiO_4 і AlO_4 , що об'єднані спільними вершинами в тривимірний каркас, пронизаний порожнинами та каналами (від 0,2 до 1,5 нм), які займають до 50% об'єму кристалу. Порожнини заповнені крупними іонами, що здатні до катіонного обміну без руйнування структури [6, 7]. Згідно з даними рентгенофазового аналізу, мінеральними фазами цеолітизованих туфів є клиноптилоліт ($d/n=0,424; 0,334; 0,245; 0,228$ нм), гідролюда ($d/n=0,98; 0,492; 0,297; 0,288; 0,257$ нм), польові шпати типу плагіоклазів ($d/n=0,402; 0,320; 0,290; 0,257$ нм), кальцію карбонат ($d/n=0,303; 0,208; 0,191$ нм). Під час нагрівання природні цеоліти поглинають і виділяють

воду без суттєвої зміни кристалічної структури. Згідно з даними термічного аналізу (рис. 2, а) встановлено, що для цеоліту на кривій ДТА фіксується ендотермічний ефект при температурі 138 °С, який відповідає виділенню капілярно-зв'язаної води з мезопор і капілярів клиноптилоліту, а також фізично-адсорбованої води. Дегідратація в клиноптилоліті відбувається в температурному інтервалі 600-800 °С, в.п.п.=12 %, вміст CaCO₃ складає 11,3 %. З мікрофотографії видно (рис. 2, б), що для клиноптилоліту характерні дрібнокристалічні агрегати, які складаються з лускоподібних кристалів розміром 0,5...1 мкм.

Показник пуцоланової активності природного цеоліту в 2,3 рази вищий порівняно з золою винесення (активність за поглинанням СаО - 129,7 мг/г та СаSO₄ - 41,5 мг/г). Високі показники пуцоланової активності цеоліту (за поглинанням СаО - 300 мг/г та СаSO₄ -147 мг/г) забезпечують інтенсивне зв'язування Са(ОН)₂ у низькоосновні гідросилікати, гідросульфалюмінати і гідроалюмінати кальцію [3].

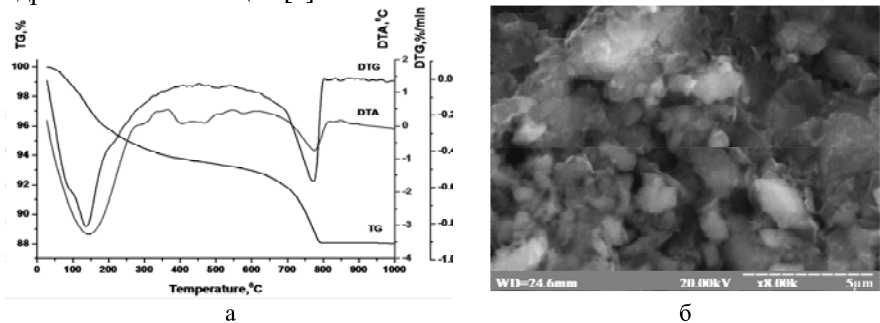


Рис. 2. Дериватограма (а) та мікроструктура (б) цеоліту

Результати досліджень. Ефективність дії мінеральних добавок в складах композиційних цементів зростає з підвищенням їх дисперсності. Для ПЦ І-500 розмір зерен D10; D50 і D90 відповідає 5,8; 19,4 і 56,3 мкм (табл.1). Згідно з даними гранулометричного аналізу (рис. 3, а), для цеоліту і вапняку вміст фракції Ø1; Ø10; Ø20, Ø40 мкм становить відповідно 0,7; 2,9; 3,8; 4,9 і 8,1; 54,6; 81,1; 97,2%, а розмір зерен D50 і D90 відповідає 12,2; 55,8 і 9,7; 11,2 мкм. Максимум на диференційній кривій розподілення частинок цеоліту ($S_{\text{пит}}=1,2 \text{ м}^2/\text{г}$) та вапняку ($S_{\text{пит}}=0,96 \text{ м}^2/\text{г}$) за розмірами становить відповідно 38 та 9 мкм.

Таблиця 1

Гранулометричний склад портландцементу та мінеральних добавок

Матеріал	D10, мкм	D50, мкм	D90, мкм
ПЦ І-500	5,8	19,4	56,3
Цеоліт	2,0	12,2	55,8
Вапняк	3,2	9,7	11,2
Зола винесення	0,39	1,62	7,78

Для визначення ступеня додаткової активної поверхні розділу фаз мінеральних компонентів запропоновано диференційний коефіцієнт поверхневої активності K_{isa} , що визначається добутком коефіцієнту поверхневої активності на вміст кожної фракції матеріалу [8, 9]. Встановлено, що максимальне значення K_{isa} високодисперсного цеоліту та вапняку складає відповідно 12,46 та 5,93 $\text{мкм}^{-1}\cdot\text{об.}\%$, тоді як для ПЦ І-500 – 3,95 $\text{мкм}^{-1}\cdot\text{об.}\%$. Максимальне значення K_{isa} для цеоліту досягається для фракції 1,8 мкм , а для фракції 5 мкм цей коефіцієнт у 5,4 рази менший і при подальшому зростанні розміру частинок суттєво зменшується (рис. 3, б).

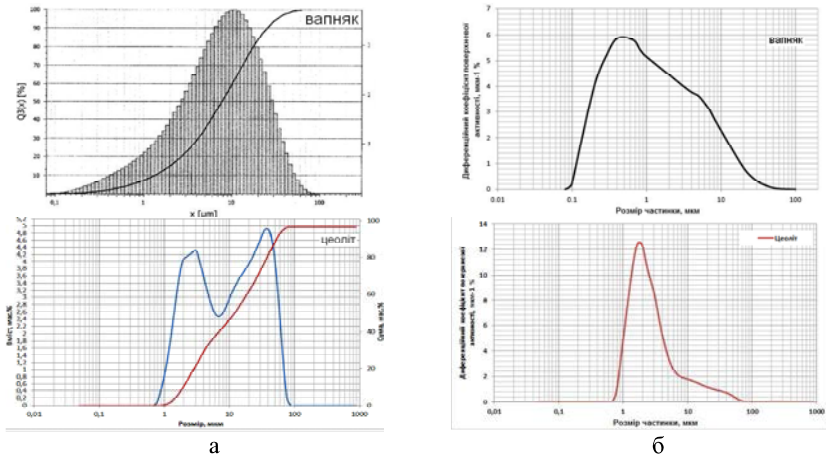


Рис. 3. Гранулометричний склад (а) та коефіцієнт поверхневої активності (б) цеоліту та вапняку

Введення в процесі помелу додатково цеоліту до портландцементного клінкеру з доменним гранульованим шлаком дозволяє покращити на 12 % розмелоздатність в'язучого, при цьому добавка вапняку дозволяє підвищити активність композиційних портландцементів за рахунок оптимізації їх гранулометричного складу із забезпеченням більш широкого діапазону розподілу зерен за фракціями і тим самим зменшення об'єму пустот між зернами клінкеру.

Як видно з рис. 4, максимальна температура гідратації ($T=108,2\text{ }^{\circ}\text{C}$) портландцементу ПЦ І-500 досягається через 5 год. Під час гідратації ПЦ П/А-П-400 з добавкою цеоліту температура знижується до $83\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для портландцементів ПЦ П/Б-Ш-400 і ПЦ П/Б-К-400 спостерігається сповільнення кінетики тепловиділення на 2-2,5 год порівняно з ПЦ І-500, при цьому температура гідратації знижується до $80\text{...}78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Методом диференційної калориметрії встановлено, що для портландцементу ПЦ П/Б-К-400 з добавкою цеоліту теплота гідратації через 24 год ($185,7\text{ Дж/г}$)

зменшується в 1,8 рази порівняно з ПЦ І-500, що дозволяє його віднести згідно з EN 197-1 до цементів з низькою теплою гідратації.

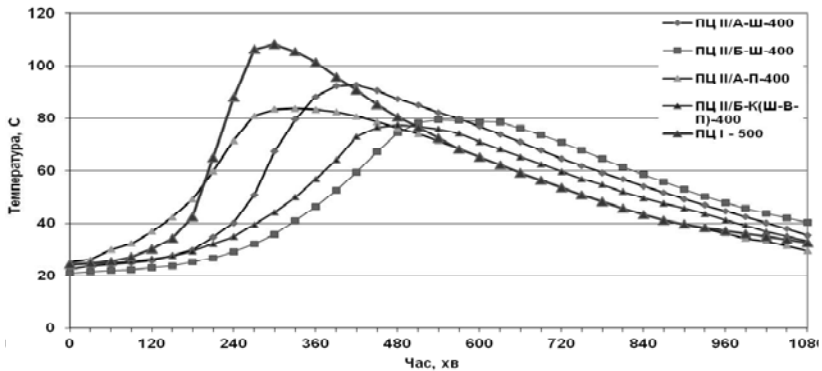


Рис. 4. Зміна температури при гідратації портландцементів

Для портландцементу ПЦ ІІ/А-П-400 ($S_{\text{пгт}}=4100 \text{ см}^2/\text{г}$) спостерігається зростання водопотреби на 10–15%, при цьому процеси тужавіння прискорюються на 20 хв. При введенні 5...20 мас.% вапняку до портландцементу ПЦ І-500 водопотреба зменшується на 12...14%, початок і кінець тужавіння відтягуються відповідно на 30 і 20 хв. При цьому об'ємний коефіцієнт водовідділення зменшується в 1,17 рази і складає 23%. Для композиційного портландцементу ПЦ ІІ/Б-К(Ш-П-В)-400 ($S_{\text{пгт}}=4000 \text{ см}^2/\text{г}$) НГТ=29,4%, терміни тужавіння становлять: початок – 2 год 40 хв, кінець – 3 год 50 хв, об'ємний коефіцієнт водовідділення складає 21% (табл. 2). Оптимальний вміст високодисперсних добавок цеоліту і вапняку забезпечує одержання ПЦ ІІ/Б-К-400Р з підвищеною міцністю у ранньому віці ($R_{с12}=32 \text{ МПа}$).

Таблиця 2

Фізико-механічні властивості портландцементів (ДСТУ Б В.2.7-46:2010)

Цемент	$S_{\text{пгт}}, \text{ см}^2/\text{г}$	НГТ, %	Терміни тужавіння, хв		Границя міцності на стиск, у віці, діб, МПа		
			поч	кін	2	7	28
ПЦ І	3520	29,2	150	210	32,8	40,4	51,0
ПЦ ІІ/А-Ш	3480	28,5	150	220	28,2	35,2	41,6
ПЦ ІІ/А-П	4100	31,5	130	200	30,4	37,2	43,5
ПЦ ІІ/А-В	3900	26,9	160	240	30,1	36,8	42,0
ПЦ ІІ/А-К(Ш-П-В)	3980	29,2	150	210	32,9	38,9	43,8
ПЦ ІІ/Б-Ш	3360	28,9	200	280	21,8	34,9	40,7
ПЦ ІІ/Б-К(Ш-П-В)	4000	29,4	160	230	32,0	38,7	42,0
ПЦ ІІ/Б-К(Ш-З)*	3500	28,0	210	290	16,9	32,6	40,1

* композиційний портландцемент з добавкою золи виносення ПАТ «Миколаївцемент»

При випробуванні мультимодального композиційного портландцементу згідно з EN 196 (СЕМ II/В-М 32,5R) границя міцності на стиск через 2 та 28 діб складає відповідно 19,5 та 41,8 МПа.

Згідно з даними рентгенофазового аналізу, на дифрактограмах цементного каменю з тонкодисперсними мінеральними добавками, гідратованого 28 діб ($V_{\text{Ц}}=0,4$), фіксуються лінії кальциту ($d/n=0,303$; 0,249 нм) і кристалічних гідратних фаз: кальцію гідроксиду ($d/n=0,490$; 0,263 нм) та еtringіту ($d/n=0,973$; 0,561 нм). Застосування тонкодисперсного цеоліту через 28 діб гідратації призводить до зменшення вмісту кальцію гідроксиду в 2 рази порівняно з каменем на основі ПЦ I.

В системі « $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – доменний гранульований шлак – цеоліт» основним видом взаємодії є лужна активація мінеральних компонентів. Цеоліт виступає в якості активуючого компоненту системи «клінкер – шлак», збільшується кількість активних центрів кристалізації на поверхні зерен цеоліту та зростає рН середовища, що зумовлює підвищення гідравлічної активності системи. При введенні вапняку до цементної системи разом з шлаком і цеолітом, активізуються процеси гідролізу алітової фази. В результаті ефекту “дрібних порошоків” частинки CaCO_3 розсувають зерна тверднучої системи та виступають як мікронаповнювач, що сприяє ущільненню каменю та підвищенню його міцності. Для цементного каменю ПЦ II/Б-К(Ш-II-В) характерна щільна структура гідратованої твердої фази, яка утворена AF_m - і AF_t -фазами, що армують масу гелю фази С-S-H. Застосування алюмінійвмісних пуцоланових добавок (цеоліту) сприяє повнішому зв'язуванню кальцію гідроксиду в низькоосновні гідросилкати кальцію, що вказує на прискорення процесів реакції пуцоланізації [10, 11].

Мультимодальний композиційний портландцемент ПЦ II/Б-К-400 з добавкою цеоліту характеризується підвищеною водоутримувальною здатністю (99,2%), об'ємний коефіцієнт водовідділення становить 25,7 %. Композиційні портландцементи з добавками природного цеоліту та вапняку забезпечують однорідність та стабільність розчинових сумішей, при цьому в меншій мірі проявляються процеси седиментації. Застосування доменного гранульованого шлаку та цеоліту забезпечує підвищену корозійну стійкість композиційних цементів і бетонів на їх основі в умовах агресивного сульфатного середовища (коефіцієнт сульфатостійкості K_c через 30; 45 і 60 діб складає відповідно 1,25; 1,17 і 1,1). При введенні 15 мас.% цеоліту до складу композиційного портландцементу ПЦ II/Б-К-400 досягається така сульфатостійкість, що характерна для сульфатостійкого портландцементу. Добавка цеоліту дозволяє зменшити вміст хрому в цементі. Пониження вмісту хлору в композиційних цементах з добавкою вапняку сприяє зниженню корозії арматури в бетоні та підвищенню терміну експлуатації залізобетонних конструкцій.

Композиційні портландцементи типу ПЦ II/Б-К-400 з тонкодисперсними мінеральними добавками доменного гранульованого шлаку, природного

цеоліту та вапняку за рахунок зменшення частки клінкеру в складі в'язучого характеризуються зниженням виробничих затрат та підвищеною екологічністю внаслідок зниження кількості викидів CO₂ в атмосферу. Портландцемент ПЦ П/Б-К-400 використовується для виготовлення бетонів класів С 8/10...С 32/40, виробництва несучих конструкцій усіх видів будівництва та для виготовлення будівельних розчинів. Такі цементи можна також застосовувати для виготовлення важких бетонів для підземного будівництва, спеціальних фундаментів, ін'єкційних розчинів для заповнення кабельних порожнин, ущільнення підземних стін, сухих будівельних сумішей та ін.

Висновок. Синергічне поєднання активних мінеральних добавок різних груп: гідралічної (доменний гранульований шлак) і пуцоланічної (цеоліт) дії та тонкодисперсного вапняку як мікронаповнювача - при суттєвому зменшенні вмісту високоенергоємної клінкерної складової в композиційному портландцементі ПЦ П/Б-К-400 дозволяє покращити реологічні характеристики і забезпечує прискорення кінетики набору міцності в'язучого та бетонів багатофункціонального призначення на їх основі за рахунок раціонального проектування цільної цементуючої матриці, що забезпечує підвищення довговічності бетонів, а особливо при експлуатації в умовах агресивного сульфатного середовища.

1. Cementy z dodatkami mineralnymi w technologii betonow nowej generacji / Z. Giergiczny, J. Malolepszy, J. Szwabowski, J. Sliwinski // Opole, 2002. – 174 p.
2. Ludwig H.-M. Future cements and their properties / Cement International. Verlag Bau + Technik Gmb, 2012. - № 4. - P. 81-89.
3. Саницький М.А., Соболев Х.С., Марків Т.Є. Модифіковані композиційні цементи. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2010. – 132 с.
4. Portland-limestone cement and Portland-composite cement (“green cement”) – properties and applicability for concrete production / I. Dorazilová, L. Vodnarová, R. Hela, J. Válek, T. Jarolím // 18. Ibausil. Bauhaus-Universität Weimar, 2012. – P. 117-122.
5. Золовмісні цементи низької водопотреби / Л.Й. Дворкін, Ю.В. Гарніцький, І.М. Риженко, В.В. Марчук // Ресурсоєкономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди. Збірник наукових праць. – Рівне, 2012. Вип. 23.- С. 42-48.
6. Смешанные цементы на основе природных цеолитов / А.А. Пашенко, Ю.И. Тарасевич, А.Г. Лысюк, А.И. Пинчук. - Цемент. - 1988. - № 3. - С. 12-13.
7. Овчаренко Г.И., Свиридов В.Л. Цеолиты в строительных материалах. – Барнаул, Изд-во АлтГТУ, 1996. – 88 с.
8. Sustainable Green Engineered Composites Containing Ultrafine Supplementary Cementitious Materials / M. Sanytsky, T. Kruts, T. Kropyvnytska, B. Rusyn // 14th International congress on the Chemistry of Cement. Beijing China, 13-16 October, 2015.
9. Production engineering and properties of multimodal Portland cements containing limestone meal / T. Kropyvnytska, R. Kotiv, T. Kruts, I. Geviuk // 19. Ibausil. Bauhaus-Universität Weimar, 2015. – Band 2. – P. 423-430.
10. Ahmadi B., Shekarchi M. Use of natural zeolite as a supplementary cementitious material /Cement & Concrete Composites, 2010. - № 32. - P. 134-141.
11. Щелочные и щелочно-щелочноземельные гидравлические вяжущие и бетоны / Под общей ред. проф. Глуховського В.Д. – К.: «Вища школа», 1979. – 232 с.