

ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ШЛАКОПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

Важнейшей тенденцией современного развития строительной индустрии и строительной отрасли в целом является их переход на экономные ресурсоэнергосберегающие технологии производства строительных материалов. К числу наиболее энергоемких отраслей строительной индустрии относится производство портландцемента, вследствие высоких затрат топлива на производство полуфабриката – портландцементного клинкера. Очевидно, что путем снижения содержания клинкера в составе цемента за счет соответствующего увеличения содержания минеральной добавки, можно добиться существенного снижения энергоемкости производства.

В ДСТУ БВ.2.7-46:2010 и европейских нормах EN 197-1:1992 содержание доменного шлака в шлакопортландцементе (ШПЦ) допускается в пределах 36...95%. Наименее энергоемким является ШПЦ с максимальным содержанием шлака – 81...95%, однако технология такого цемента разработана недостаточно, и требует дополнительных исследований.

Для повышения активности ШПЦ, в особенности с минимальным содержанием клинкера (5–19%), большое значение имеет установление оптимального содержания сульфатного компонента и выбор оптимальной добавки-модификатора.

В исследованиях использовали гранулированный доменный шлак Криворожского металлургического комбината (модуль основности 1,1, коэффициент качества 1,44), гипсовый камень Новоселицкого месторождения со средним содержанием $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ свыше 90%, фосфогипс-дигидрат Ровенского ПАТ «Азот» с содержанием $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ около 98%, портландцементный клинкер Здолбуновского завода «ПАТ Волянь-Цемент» со средним процентным содержанием минералов по массе: C_3S – 57,09; C_2S – 21,22; C_3A – 6,86, C_4AF – 12,20.

Варьировали содержание сульфатного компонента (5; 7,5; 10% на $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, или 3,12; 4,67; 6,23% в пересчете на SO_3), добавок суперпластификаторов (С-3 – 0,5...1%; Melflux 2651 F – 0,3...0,6%), добавок ускорителей

твердения (CaCl_2 – 1...2%; CaF_2 – 1...2%), а также применяли эти добавки в комплексе. Отдозированные и высушенные до постоянной влажности компоненты ШПЦ вводили в шаровую лабораторную мельницу и мололи до получения удельной поверхности цемента 310...420 $\text{кг}/\text{м}^3$, при этом для увеличения тонкости помола использовали добавку интенсификатор помола – пропиленгликоль в количестве 0,04% от массы ШПЦ. Образцы-балочки стандартного размера твердели в нормальных условиях и испытывались в возрасте 7 и 28 суток.

Результаты исследований влияния тонкости помола (удельной поверхности), содержания клинкера, вида и содержания сульфатного компонента представлены в табл. 1.

Согласно полученным данным увеличение удельной поверхности ШПЦ с 310 до 420 $\text{м}^2/\text{кг}$ способствует увеличению прочности в возрасте 28 суток на 18...24%. Увеличение содержания сульфатного компонента в пределах 3,12...6,23% при прочих равных условиях обеспечивает возрастание прочности в 1,7...1,9 раз, причем, независимо от вида сульфатного компонента – гипсового камня или фосфогипса. С учетом экологического и экономического аспектов целесообразно использовать в качестве сульфатного компонента фосфогипс.

Значительное влияние на прочность ШПЦ имеет также содержание в нем клинкера. Увеличение его количества в пределах 5...19% способствует возрастанию прочности ШПЦ в 1,6...2 раза, т.е. в той же мере, что и при увеличении содержания в нем сульфатного компонента. Исходя из вышеприведенных соображений, для увеличения прочности ШПЦ целесообразно увеличивать расход более дешевого компонента – фосфогипса вместо клинкера. Для увеличения активности ШПЦ в дальнейших исследованиях (№ 6..22, табл. 1) помол цемента осуществляли до получения удельной поверхности 420 $\text{м}^2/\text{кг}$.

Прочность в 30 МПа, т.е. минимально допускаемая вышеуказанными стандартами без применения добавок-модификаторов и при расходе клинкера на минимальном уровне – 5% достигается при удельной поверхности

Таблица 1

Влияние тонкости помола (удельной поверхности), содержания клинкера, вида и количества сульфатного компонента на прочность ШПЦ

№	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{кг}$	Содержание компонентов, %			В/Ц	Прочность при изгибе МПа в возрасте, сут.		Прочность при сжатии МПа в возрасте, сут.	
		ГК, на SO_3	ФГ, на SO_3	Кл		7	28	7	28
1	310	3,12	-	5	0,41	3,13	5,89	7,66	13,02
2	420	3,12	-	5	0,41	4,41	7,05	8,80	16,43
3	310	-	3,12	5	0,41	3,00	6,01	7,30	12,75
4	420	-	3,12	5	0,41	3,41	7,05	8,89	16,67
5	310	4,67	-	5	0,41	4,18	8,99	11,07	18,86
6	420	4,67	-	5	0,41	6,00	11,12	13,90	21,29
7	310	-	4,67	5	0,41	4,67	9,22	10,12	19,38
8	420	-	4,67	5	0,41	5,80	11,77	14,55	22,67
9	420	6,23	-	5	0,41	7,31	13,64	18,09	31,19
10	420	-	6,23	5	0,41	7,76	13,13	18,86	30,23
11	420	3,12	-	10	0,41	5,20	10,45	11,32	18,53
12	420	-	3,12	10	0,41	5,66	11,12	11,53	18,41
13	420	4,67	-	10	0,41	7,13	12,31	13,08	21,01
14	420	-	4,67	10	0,41	7,28	11,90	13,23	22,37
15	420	6,23	-	10	0,41	8,33	15,98	19,77	36,44
16	420	-	6,23	10	0,41	9,11	16,22	19,98	36,13
17	420	-	3,12	15	0,41	7,70	13,11	14,75	25,55
18	420	-	4,67	15	0,41	8,79	15,03	16,36	31,44
19	420	-	6,23	15	0,41	9,47	15,88	19,10	38,69
20	420	-	3,12	19	0,41	8,53	14,66	14,75	31,15
21	420	-	4,67	19	0,41	9,98	17,18	17,10	35,36
22	420	-	6,23	19	0,41	10,71	17,00	18,88	42,74

Примечание: в таблице использованы обозначения: ГК – гипсовый камень, ФГ – фосфогипс, Кл – портландцементный клинкер.

420 м²/кг и содержании сульфатного компонента 6,23% в пересчете на SO₃ (опыты №№ 9, 10, табл.1). При расходе клинкера 15%, прочность ШПЦ свыше 30 МПа достигается уже при использовании сульфатного компонента на уровне 4,67% (опыт №18), а при расходе клинкера 19% достаточно 3,12% сульфатного компонента (опыт №20). Максимальная прочность ШПЦ в пределах эксперимента – 42,74 МПа получена при содержании клинкера 19%, сульфатного компонента – 6,23% и удельной поверхности цемента 420 м²/кг (опыт №22).

Активность ШПЦ может быть существенно увеличена за счет использования добавок-модификаторов – суперпластификаторов, ускорителей твердения а также этих добавок в комплексе (табл. 2).

Наибольший эффект среди использованных суперпластификаторов наблюдается при введении Melflux 2651F

в количестве 0,6% – прочность возрастает до 22 МПа, но вследствие малого содержания сульфатного активизатора остается значительно ниже нормативных требований – 30 МПа (опыты №№ 1...5, табл.2).

Заметное увеличение прочности ШПЦ с содержанием 5% клинкера и 3,12% фосфогипса (в пересчете на SO₃) может быть достигнуто путем использования двухкомпонентных комплексных добавок-модификаторов: суперпластификатор+ ускоритель твердения (опыты №№ 6...9). Максимальная активность ШПЦ при этом достигает свыше 27 МПа. При увеличении содержания сульфатного компонента до 4,67% (на SO₃) активность ШПЦ с добавками суперпластификаторов и двухкомпонентными комплексными добавками достигает свыше 36 МПа (опыты №№ 15...18). Дальнейшее возрастание прочности ШПЦ с добавками суперпластификаторов и двухкомпонентными комплексными добавками до

Таблица 2

Влияние добавок-модификаторов на прочность ШПЦ

№	Удельная поверхность, м ² / кг	Содержание компонентов, %				В/Ц	Прочность при изгибе МПа в возрасте, сут.		Прочность при сжатии МПа в возрасте, сут.	
		ФГ, на SO ₃	Кл	Добавки			7	28	7	28
				Вид	Содер- жание					
1	420	3,12	5	С-3	0,5	0,37	3,25	6,18	10,48	16,79
2	420	3,12	5	С-3	1,0	0,34	3,53	8,85	13,12	18,13
3	420	3,12	5	Млм	0,5	0,34	3,93	6,95	12,52	17,30
4	420	3,12	5	Млф	0,3	0,34	3,77	10,23	14,05	18,19
5	420	3,12	5	Млф	0,6	0,32	4,11	10,50	14,06	21,22
6	420	3,12	5	С-3 СаF ₂	1,0 1,0	0,34	5,56	10,89	15,44	21,18
7	420	3,12	5	С-3 СаF ₂	1,0 2,0	0,34	6,12	10,90	17,67	24,77
8	420	3,12	5	Млф СаF ₂	0,3 1,0	0,34	6,64	11,01	18,05	25,11
9	420	3,12	5	Млф СаF ₂	0,6 1,0	0,32	7,24	12,09	18,98	27,49
10	420	3,12	5	Млф СаF ₂ СаCl ₂	0,3 1,0 1,0	0,34	8,00	12,43	19,05	29,17
11	420	3,12	5	Млф СаF ₂ СаCl ₂	0,3 2,0 1,0	0,34	8,09	11,68	19,78	30,24
12	420	3,12	5	Млф СаF ₂ СаCl ₂	0,3 2,0 2,0	0,34	8,73	12,27	19,68	32,16
13	420	3,12	5	Млф СаF ₂ СаCl ₂	0,6 2,0 1,0	0,32	9,13	12,98	21,11	33,45
14	420	3,12	15	Млф СаF ₂ СаCl ₂	0,6 2,0 1,0	0,32	9,13	12,98	21,11	41,28
15	420	4,67	5	С-3	1,0	0,34	5,91	11,85	15,80	25,98
16	420	4,67	5	Млф	0,6	0,32	6,23	12,27	16,17	29,16
17	420	4,67	5	С-3 СаF ₂	1,0 2,0	0,34	6,45	14,13	18,09	33,26
18	420	4,67	5	Млф СаF ₂	0,6 2,0	0,32	7,13	15,55	20,47	36,15
19	420	4,67	5	Млф СаF ₂ СаCl ₂	0,3 2,0 2,0	0,34	8,00	15,80	21,12	37,16
20	420	4,67	15	Млф СаF ₂ СаCl ₂	0,3 2,0 2,0	0,34	8,77	16,98	21,09	48,34
21	420	6,23	5	С-3	1,0	0,34	7,80	13,77	18,99	34,12
22	420	6,23	5	Млф	0,6	0,32	7,99	13,87	19,34	36,36
23	420	6,23	5	С-3 СаF ₂	1,0 2,0	0,34	8,09	16,06	19,44	37,12
24	420	6,23	5	Млф СаF ₂	0,6 2,0	0,32	8,58	15,67	23,27	41,65
25	420	6,23	15	Млф СаF ₂	0,6 2,0	0,32	9,88	16,91	25,17	49,65
26	420	6,23	5	Млф СаF ₂ СаCl ₂	0,3 2,0 2,0	0,34	9,90	16,78	22,16	42,08
27	420	6,23	5	Млф СаF ₂ СаCl ₂	0,6 2,0 2,0	0,32	10,01	17,03	24,86	45,16
28	420	6,23	10	Млф СаF ₂ + СаCl ₂	0,6 2,0 2,0	0,32	10,09	17,79	25,45	52,11
29	420	6,23	15	Млф СаF ₂ СаCl ₂	0,6 2,0 2,0	0,32	10,76	18,19	29,33	56,27
30	420	6,23	19	Млф СаF ₂ СаCl ₂	0,6 2,0 2,0	0,32	11,03	18,99	32,18	61,60

Примечание: в таблице использованы обозначения: ФГ – фосфогипс, Кл – портландцементный клинкер, Млм – суперпластификатор Melment F10, Млф- суперпластификатор Melflux 2651F

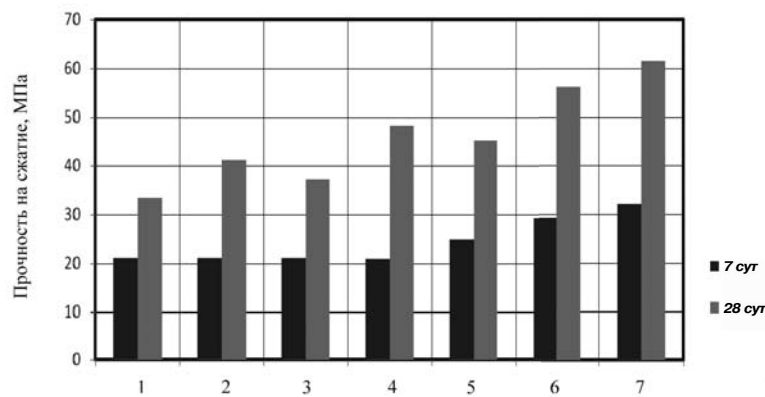


Рис. 1. Прочность на сжатие шлакопортландцемента в возрасте 7 и 28 сут при содержании клинкера – 5–19% и фосфогипса-дигидрата в пересчете на SO_3 – 3,12–6,23%, а также комплексной добавки Melflux (0,6 %) + CaF_2 (2 %) + $CaCl_2$ (2%)

1 - 5 % клинкера (кл); 3,12 % фосфогипса по SO_3 ; Melflux-0,6 %; CaF_2 - 2 %; $CaCl_2$ -2%;
 2 - 5 % кл; 3,12 % SO_3 ; Melflux-0,6 %; CaF_2 - 2 %; $CaCl_2$ -2%;
 3 - 5 % кл; 4,67 % SO_3 ; Melflux-0,6 %; CaF_2 - 2 %; $CaCl_2$ -2%;
 4 - 15 % кл; 4,67 % SO_3 ; Melflux-0,6 %; CaF_2 - 2 %; $CaCl_2$ -2%;
 5 - 5 % кл; 6,23% SO_3 ; Melflux-0,6 %; CaF_2 - 2 %; $CaCl_2$ -2%;
 6 - 15 % кл; 6,23% SO_3 ; Melflux-0,6 %; CaF_2 - 2 %; $CaCl_2$ -2%;
 7 - 19 % кл; 6,23% SO_3 ; Melflux-0,6 %; CaF_2 - 2 %; $CaCl_2$ -2%

34... 49 МПа наблюдается при увеличении содержания сульфатного компонента до 6,23% (опыты №№ 21...25).

Добавки ускорители твердения $CaCl_2$ и CaF_2 , согласно полученным результатам, дают весомый вклад в увеличение прочности ШПЦ – на 20...25% при содержании добавок 1%, и 28...33% при содержании 2% (табл. 2). При этом CaF_2 , который является практически нерастворимым в воде соединением, не создает высолов на поверхности бетонных изделий и не вызывает коррозии арматуры и поэтому применение его является более целесообразным. CaF_2 содержится в больших количествах в природном минерале – плавленом шпате (около 70...80%) и является доступным для использования.

Влияние добавок, содержащих фтор, объясняется тем, что фторид кальция, который является ионным труднорастворимым соединением, существенно изме_няет

свойства водной среды при замешивании ШПЦ, а также поверхность частиц шлака при его гидратации. Фториды путем ионсорбции создают условия для замещения иона OH^- на более электроотрицательный F^- . Адсорбция ионов F^- влияет на активность центров (бренстедовских и льюисовских) на поверхности частиц шлака и приводит к ускорению его гидратации [3].

Использование трехкомпонентных добавок-модификаторов с применением наиболее эффективного суперпластификатора Melflux 2651F: Млф+ CaF_2 + $CaCl_2$ (опыты №№ 10...13) позволяет достичь прочности свыше 30 МПа даже при минимальном содержании клинкера (5%) и сульфатного компонента (3,12 % на SO_3) в ШПЦ. По мере увеличения расхода клинкера и фосфогипса прочность ШПЦ с трехкомпонентными добавками-модификаторами продолжает возрастать и достигает величины свыше 60 МПа при содержании клинкера 19% и фосфогипса 6,23 (по SO_3).

Таким образом, по результатам наших исследований можно сделать следующие выводы:

1. Расход сульфатного компонента в малоклинкерном шлакопортландцементе целесообразно увеличить свыше величины в 4,5%, которая допускаться действующим стандартом (ДСТУ Б В.2.7-46:2010 – п. 5.6.8). При этом значительно возрастает роль сульфатной активизации шлака [3] и прочность малоклинкерного ШПЦ.

2. Для достижения высокой прочности малоклинкерного ШПЦ необходимо использовать добавки суперпластификаторы а также двух- и трехкомпонентные добавки, которые содержат суперпластификатор и ускорители твердения.

3. Максимальная активность ШПЦ при содержании клинкера 5% без добавок – модификаторов может достигать более 30 МПа, а с добавками – до 45 МПа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волженский А.В. Минеральные вяжущие вещества (Технология и свойства) / Волженский А.В., Буров Ю.С., Колокольников В.С. – Москва: Стройиздат, 1973. – 479 с.
2. Дворкин Л.И., Дворкин О.Л. Строительные материалы на основе отходов промышленности. – Ростов-на-Дону: "Феникс", 2007. – 350 с.
3. Дворкин Л.И., Мироненко А.В., Дворкин О.Л., Кундос М.Г. Сульфатно-шлакові в'яжучі: сучасний стан і нові можливості – Науковий вісник будівництва. Вип. 59. – Харківське обласне територіальне відділення Академії будівництва України, ХДТУБА, 2010. – С. 131–138.

УДК 666.924; 666.971.3

Саницький М.А., доктор техн. наук, професор;

Якимечко Я.Б., канд. техн. наук, доцент,

Національний університет „Львівська політехніка“, м. Львів

КОНЦЕПЦІЯ ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ВИКОРИСТАННЯ НЕГАШЕНОГО ВАПНА В БУДІВЕЛЬНИХ КОМПОЗИТАХ

Будівельне вапно має широке застосування в різних галузях народного господарстві. У будівництві найбільша кількість вапна використовується у вигляді вапняного тіста чи гідратного вапна. Забезпечення міцності у будівельних композитах з таким вапном відбувається в основному за рахунок карбонатного тверднення, а отриманий вапняний камінь характеризується незначною міцністю, водостійкістю та морозостійкістю. В той же час, значні переваги має використання негашеного вапна, оскільки за реалізації гідратаційного тверднення можна отримати залежно від умов міцний портландитовий камінь або розширні чи напружні композиції. У сучасному будівництві негашене вапно використовується як самостійна в'язуча речовина з певними спеціальними властивостями, як компонент пучоланових в'язучих систем та складова розширних та напружних композиційних в'язучих. Різноманіття вапняних в'язучих обумовлене мінералогічними особливостями сировини, технологічними умовами отримання та фізичним станом речовин, що представлені переважно кальцію оксидом або гідроксидом [1-3].

Умови, за яких відбувається гідратаційне тверднення, були встановлені Б.В. Осінім [4]. В той же час, існує багато технічних проблем, які стримують широке впровадження в'язучих композицій з використанням негашеного вапна у сучасному будівництві. Зокрема, недостатньо вивчений вплив виду вапна на структуроутворення в'язучих, відсутня систематизація хімічних добавок, використання яких дозволяє створити умови для гідратаційного тверднення.

В кристалічній структурі кальцію оксиду катіон Ca^{2+} займає всі октаедричні порожнини щільної кубічної упаковки з атомів кисню, не порушуючи її максимальну симетрію (рис. 1, а). Відношенню іонних радіусів Ca^{2+} та O^{2-} ($r_k/r_a = 0,764$) повинен відповідати структурний тип CsCl ($KЧ=8$), в той же час для CaO , а також оксидів лужноземельних металів SrO і BaO характерним є структурний тип NaCl ($KЧ=6$), тобто формування структури вказаних оксидів визначається в першу чергу генетичним кодом, що задає щільна кубічна упаковка з аніонів кисню. В процесі гідратації CaO відбувається протонування всіх аніонів кисню з утворенням OH^- груп, що представляють собою диполь (сильно поляризований аніон).