



Кривенко П.В.



Грабовчак В.В.

**Кривенко П.В., доктор техн.наук, професор,
Грабовчак В.В., молодший науковий співробітник,
Науково-дослідний інститут в'язучих речовин і матеріалів ім. В.Д. Глуховського
Київського національного університету будівництва і архітектури (КНУБА), м. Київ**

ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ОТРИМАННЯ БЕТОНІВ НА ОСНОВІ ЛУЖНИХ ЗОЛОВІСНИХ ЦЕМЕНТІВ

Розроблено технологічні методи догляду за бетоном на основі лужних золовмісних цементів шляхом використання добавок гідрофобізуючої та редиспергуючої плівкоутворюючої дії, які дозволяють уникнути укривання поверхні, зволоження, тощо. Визначено оптимальні області застосування лужних золовмісних цементів як при виробництві збірних бетонних і залізобетонних виробів, так і в монолітному будівництві в різних температурно-вологісних умовах.

Вступ.

Сучасний розвиток монолітного будівництва є домінуючим методом в загальній структурі будівельного комплексу. Цьому сприяють комплексна механізація і індустріалізація технологічних процесів приготування, доставки, подачі і укладання бетонної суміші, застосування прискорених методів твердіння при всесезонному виконанні робіт.

Очевидно, що одним з найбільш перспективних напрямів будівельного матеріалознавства є створення будівельних матеріалів на основі відходів промисловості які характеризуються покращеними технологічними і експлуатаційними. Оскільки основними завданнями будівельної галузі є зменшення використання енергетичних та сировинних ресурсів, утилізація вторинних матеріалів та будівельних елементів та охорона довкілля. Тому враховуючи дані проблеми, науковці намагаються розробити нові енергозберігаючі технології виготовлення будівельних матеріалів зі значним вмістом промислових відходів, таких як паливні золи та шлаки [1, 2].

Постановка проблеми.

Використання значної кількості золи у складі цементів, може бути проблематичним, враховуючи нестабільність хіміко-мінералогічного складу даних відходів, і як наслідок штучний камінь характеризується уповільненим набором міцності в ранній період тверднення та погіршенням експлуатаційних характеристик. Тому виникає необхідність у поглибленні досліджень в напрямку покращення технологічних і експлуатаційних властивостей бетонів зі значним вмістом паливних зол теплових електростанцій.

Аналіз літературних джерел і публікацій.

Найбільш ефективними для створення будівельних матеріалів зі значним вмістом паливних зол слід вважати розроблені лужні золовмісні цементы [3-8]. Аналіз літературних джерел показав, що лужні цементы з використанням паливних зол та бетони на їх основі можуть задовольняти потребу в якісних будівельних матеріалах, але уповільнений набір міцності на початкових етапах тверднення зололужних цементів обмежують їх застосування у складі бетонів які тверднуть при понижених або підвищених температурах. Це обумовлено тим, що відбувається масоперенос лужних іонів у бетоні на основі лужних золовмісних цементів на його поверхню, що призводить до втрати міцності і погіршення експлуатаційних властивостей.

Мета досліджень.

Вивчення впливу редиспергуючих та гідрофобізуючих добавок у складі бетону на основі лужних золовмісних цементів на здатність тверднути в різних температурно-вологісних умовах.

Сировинні матеріали та методи досліджень.

В якості сировинних матеріалів було обрано низькокальцієву золу Ладижинської ТЕС (ДСТУ Б В.2.7-205: 2009) розмелену до питомої поверхні 8000 см²/г за Блейном, як лужний компонент використовували карбонат натрію технічний (ГОСТ 5100). Для активації системи застосовували портландцемент ПЦ І-500 виробництва ПАТ «Волинь-цемент» з питомою поверхнею за Блейном 3800 см²/г та гранульований доменний шлак ПрАТ «ММК ім. Ілліча» розмелений до питомої поверхні за Блейном 4500 см²/г. Для покращення технологічних характеристик використовували пластифікуючу добавку. Хімічний склад вихідних сировинних компонентів наведено в таблиці 1.

В даних дослідженнях були розглянуті важкі бетони на основі лужних золовмісних цементів класифіковані за [9] як лужний пуцолановий цемент ЛЦЕМ ІІІ, лужний композиційний цемент ЛЦЕМ V. Лужні цементы готували окремим помелом золи, шлаку та змішуванням всіх компонентів з додаванням лужного компоненту та пластифікуючої добавки у кульовому млині. Склад лужних золовмісних цементів наведено в таблиці 2.

Підбір складу та виготовлення зразків лужного бетону виконували згідно ДСТУ Б В. 2.7-69-98 та ДСТУ Б В. 2.7-96-2000. Для покращення технологічних і експлуатаційних властивостей при твердненні в нестандартних температурно-вологісних умовах, як модифікуючі добавки використовували гідрофобізатор стеарат кальцію та редиспергатор «Neolith P 6000». Приготування бетонних сумішей здійснювали змішуванням вихідних компонентів у лабораторному змішувачі об'ємом 20 літрів.

Таблиця 1.

Хімічний склад сировинних матеріалів

Матеріал	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	SO ₃ %	Na ₂ O %	K ₂ O %	в.п.п %
Зола	51,08	24,8	13,67	3,12	1,83	0,08	0,60	1,90	1,50
ПЦ І-500	23,4	5,17	4,12	64,13	0,88	0,55	0,41	0,33	0,20
Шлак	40,0	5,91	0,32	46,98	5,87	1,62	-	-	-

Таблиця 2.

Склад лужних золовмісних цементів

Тип цементу	Компоненти, %				
	Зола	ПЦ І-500	Шлак	Лужний компонент	Пластифікуюча добавка
ЛЦЕМ ІІІ	66,2	28,4	-	Na ₂ CO ₃ -4,7	0,7
ЛЦЕМ V	56,7	9,5	28,4	Na ₂ CO ₃ -4,7	0,7

В ході досліджень бетони, моделюючи поширені ситуації в технології бетонування будівельних конструкцій, витримували в таких режимах:

1. нормальні умови ($t = 20 \pm 2^\circ\text{C}$, $W = 100\%$);
2. повітряно-сухе середовище ($t = 20 \pm 2^\circ\text{C}$, $W = 45-50\%$);
3. підвищені температури ($t = +30^\circ\text{C}$, $W = 20\%$);
4. при перемінній денній температурі: $t = +5^\circ\text{C}$ вночі та $t = +20^\circ\text{C}$ вдень;
5. при перемінній місячній температурі: $t = +5^\circ\text{C}$ протягом перших 7 днів, надалі – в повітряно-сухих умовах ($t = 20 \pm 2^\circ\text{C}$, $W = 45-50\%$);
6. при постійній низькій температурі ($t = +5^\circ\text{C}$, $W = 90\%$).

Визначання структури штучного каменю на основі лужних золівмісних цементів було виконано за допомогою електронної мікроскопії та зондового аналізу.

Результати досліджень.

На першому етапі досліджень було розроблено і оптимізовано склади лужних золівмісних цементів марки М400...М500 та склади важких бетонів, які характеризуються міцністю в межах 33,2...39,1 МПа клас С25/30 [10] на 28 добу тверднення, низькими показниками екзотермії ($Q = 185...320$ Дж/г), високою корозійною стійкістю в сульфатних середовищах ($K_s = 0,74...1,45$). Отримані показники забезпечуються коригуванням основності в'язучої системи, синтезом в мікроструктурі низькоосновних гідросилікатів і лужних гідроалюмосилікатних сполук з високою щільністю і низькою пористістю макроструктури бетону, яка не перевищує 4%.

Подальші дослідження були спрямовані розроблення технологічних методів догляду за бетоном на основі лужних золівмісних бетонів які тверднуть в різних температурно-вологісних умовах. В ході досліджень було вивчено ефективність використання редиспергуючої та гідрофобізуючої добавок в складі розроблених бетонів на основі лужних золівмісних цементів та визначено оптимальну кількість добавок при твердненні бетонів в повітряно-сухих умовах ($t = 20 \pm 2^\circ\text{C}$, $W = 45-50\%$) без додаткового догляду за бетоном (рис. 1).

За результатами фізико-механічних досліджень показано (рис. 1), що досліджувані бетони характеризуються міцністю на 3 добу тверднення в межах 9,6...12,3 МПа, а на 28 добу тверднення в повітряно-сухих умовах – 33,6...36,5 МПа (клас бетону С25/30), при цьому оптимальний вміст добавок знаходиться в межах 0,25...0,3% за масою.

Для визначення впливу дії редиспергуючої та гідрофобізуючої добавки на інтенсифікацію процесів структуроутворення і оцінки розподілення Na_2O всередині системи було проведено зондовий аналіз зразків штучного каменю які тверднули в різних температурно-вологісних умовах (рис.2). Результати досліджень засвідчили, що бетон у складі якого використовували добавки гідрофобізуючої то редиспергуючої дії характеризується значно нижчою концентрацією Na_2O , ніж бетон без добавок. Це вказує на те, що внаслідок введення до складу бетону даних добавок уповільнюється масоперенос лужних іонів, що сприяє зв'язуванню їх у нерозчинні сполуки і впливає, в першу чергу, на інтенсивність протікання процесів структуроутворення.

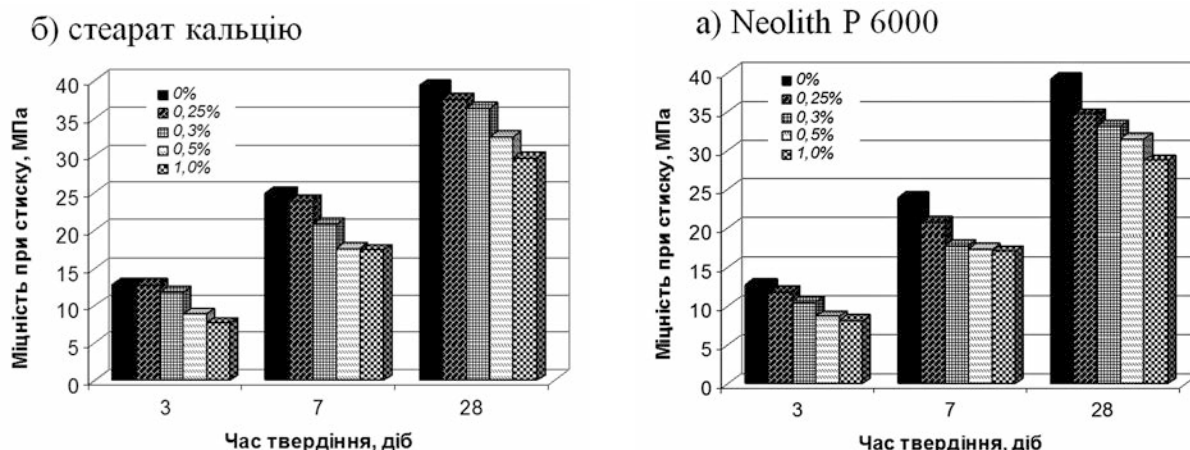


Рис.1. Зміна міцності бетону залежно від виду і вмісту редиспергуючої та гідрофобізуючої добавок.

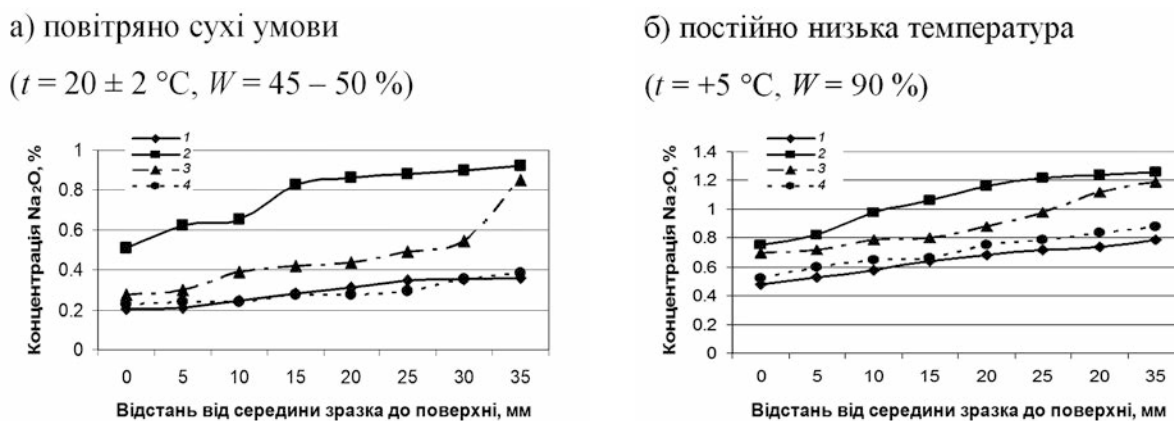


Рис. 2. Діаграми масопереносу Na_2O в бетоні у віці 28 діб на основі в'язучих системи

- 1 – «зола – шлак – портландцемент – лужний компонент – добавка ПАР – стеарат кальцію»;
- 2 – «зола – портландцемент – лужний компонент – добавка ПАР»;
- 3 – «зола – шлак – портландцемент – лужний компонент – добавка ПАР»;
- 4 – «зола – шлак – портландцемент – лужний компонент – добавка ПАР – Neolith».

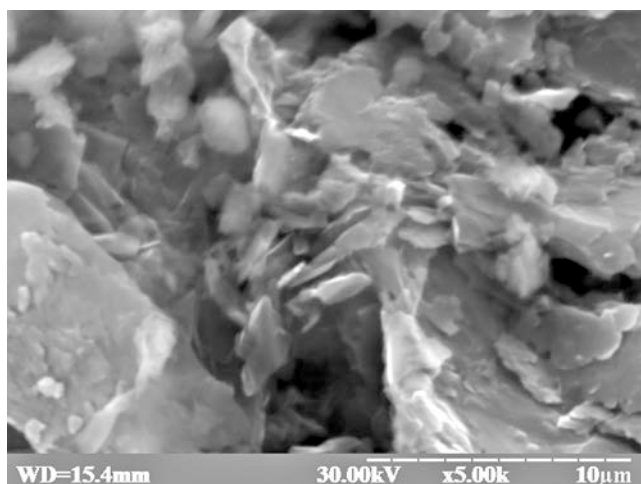
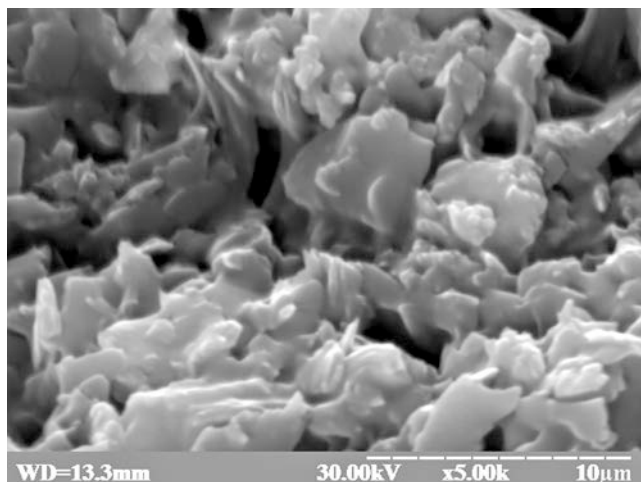
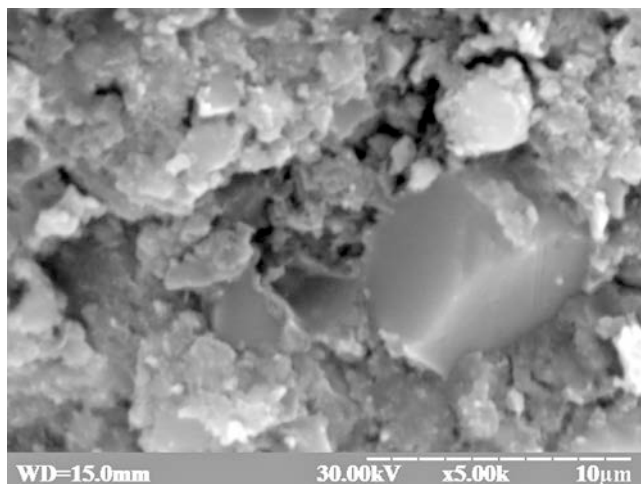


Рис. 3. Електронно-мікроскопічні фотографії поверхні сколу штучного каменю на основі цементу ЛЦЕМ V-400 після 28 діб тверднення: 1 – без добавок; 2 – зі стеаратом кальцію; 3 – з «Neolith P 6000».

За допомогою електронної мікроскопії було досліджено структуру штучного каменю на основі лужних золівмісних цементів як з використанням добавки так і без добавок (рис. 3).

За результатами досліджень (рис. 3) відмічено, що бетони до складу яких вводили редиспергуючу і гідрофобізуючу добавки, характеризуються наявністю плівки на поверхні, такі бетони характеризуються більш щільною і однорідною структурою, а також швидкими темпами нарощування міцності у ранньому віці при понижених температурах.

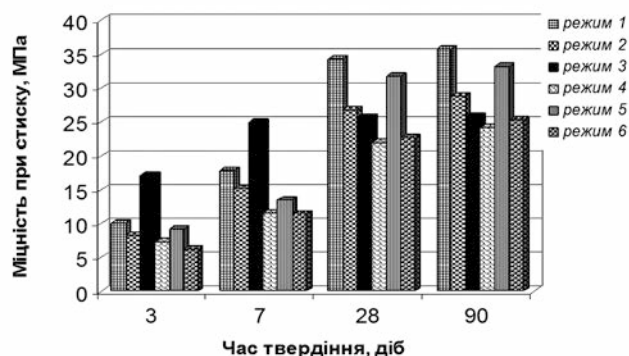
Таким чином проведені дослідження дозволили розробити технологію виготовлення бетонів в різних температурно-кліматичних умовах. Наступним етапом роботи було дослідження зміни міцності при стиску в часі бетонів на основі лужних золівмісних цементів в різних температурно-вологіс-

них умовах (рис. 4). Як склад порівняння було обрано шлако-портландцемент ШПЦ III/A-400.

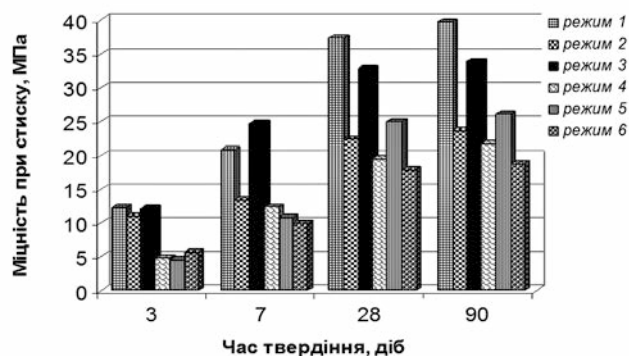
Результати фізико-механічних досліджень (рис. 4) показали можливість використання бетонів на основі лужних золівмісних цементів в умовах підвищених або понижених температур. Так, бетон на основі цементної системи «зола – портландцемент – лужний компонент – добавка ПАР» (рис. 4,а) ефективно використовувати як в нормальних умовах тверднення, так і при змінній температурі протягом місяця, бетон характеризується міцністю на 28 тверднення в межах 31,8...34,6 МПа. Підвищена температура ($t = +30^{\circ}\text{C}$) сприяє підвищенню початкової міцності на 3 і 7 добу тверднення, однак в подальшому зростання міцності уповільнюється. Сухі умови, перемінна температура протягом доби і низька температура ($t = +5^{\circ}\text{C}$) обумовлюють погіршення міцності на всіх термінах тверднення майже на 20%, порівняно з твердненням в нормальних умовах.

Бетон на основі цементної композиції «зола – портландцемент – гранульований доменний шлак – лужний компо-

а) «зола – портландцемент – лужний компонент – добавка ПАР» (ЛЦЕМ III)



б) «зола – шлак – портландцемент – лужний компонент – добавка ПАР» (ЛЦЕМ V)



в) ШПЦ III/A-400

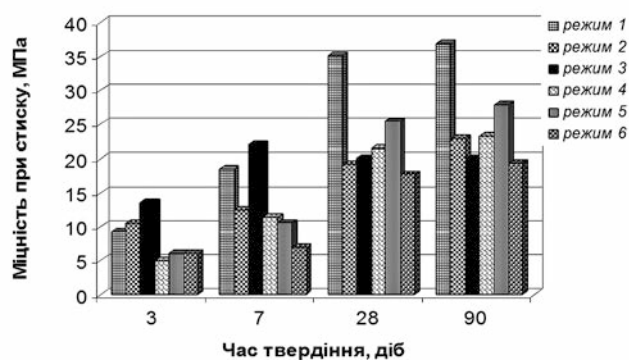


Рис. 4. Зміна міцності бетону в часі залежно від умов тверднення

мент – добавка ПАР» (рис. 4, б) показує дещо нижчі показники міцності у порівнянні з бетоном на основі лужного пуцоланового цементу. Проте різниця міцності в залежності від умов тверднення є незначною. У віці 90 діб міцність бетону продовжує пропорційно зростати, за одним виключенням: бетон, що тверднув при температурі +30°C демонструє різке зростання міцності від 27,4 МПа до 32,1 МПа. Використання бетону на основі шлакопортландцементу (рис. 3, в) доцільно саме в нормальних умовах тверднення. Сухі умови, підвищена температура, перемінна температура та низька температура обумовлюють погіршення міцності на усіх термінах тверднення в порівнянні з бетоном на основі лужних золовмісних цементів.

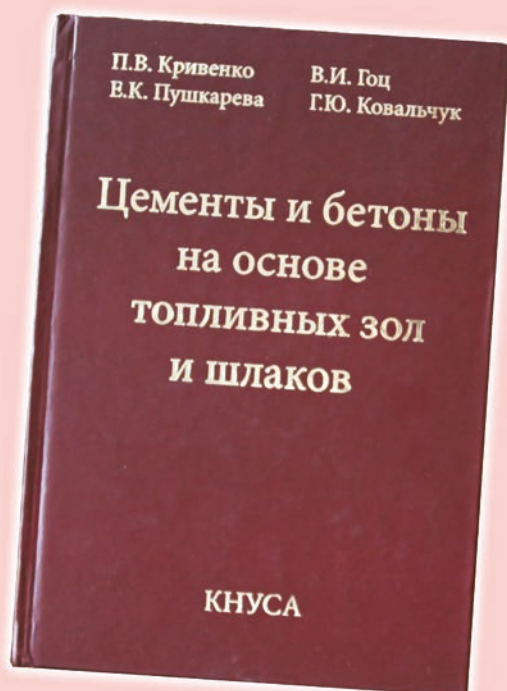
Висновки.

Таким чином, в результаті проведених досліджень було розроблено технологічні методи догляду за бетоном в умовах різних температур, та показано, що бетони на основі лужних цементів з використанням золи демонструють меншу чутливість до несприятливих умов тверднення у порівнянні з шлакопортландцементом ШПЦ Ш/А-400, що робить їх перспективною системою для використання в монолітному будівництві.

Визначено оптимальні області застосування лужних золовмісних цементів як при виробництві збірних бетонних і залізобетонних виробів, так і в монолітному будівництві, яке можна вести при різних температурно-вологісних умовах. Так, при використанні лужного пуцоланового цементу («зола-винесення – портландцемент – лужний компонент – добавка ПАР») забезпечується найвища міцність бетону при змінній температурі протягом місяця ($t = +5^{\circ}\text{C}$ до $20+2^{\circ}\text{C}$), а використання лужного композиційного цементу («зола-винесення – мелений гранульований доменний шлак – портландцемент – лужний компонент – добавка ПАР») є оптимальним при бетонуванні в умовах підвищених температур ($t = +30^{\circ}\text{C}$).

Література:

1. Баженов Ю.М. Применение промышленных отходов в производстве строительных материалов / Ю.М. Баженов, П.Ф. Шубенкин, Л.И. Дворкин. – М.: Стройиздат, 1986.
2. The Use of Fly Ash in Concrete: A Question of Classification: Intern. ash Util. Sympos. (Lexington, Kentucky, 1997) / M.D.A. Thomas. – Lexington, Kentucky, 1997. – P. 333-342.
3. Кривенко П. В. Золощелочные вяжущие/ П.В. Кривенко, А.Г. Рябова // Цемент. – 1990.- №11. – С. 14-16.
4. Krivenko P.V. Fly ash – alkali cements and concretes // Proc. Fourth CANMET-ACI Intern. Conf. on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete. – Istanbul (Turkey). – 1992. – P. 721-734.
5. Krivenko P.V. Fly Ash Based Alkaline Cements / P.V. Krivenko, G. Yu. Kovalchuk // International Conference Alkali Activated Materials – Research, Production and Utilization. – Praha. – 2007 – P. 349-367.
6. Sustainable Development Through the Use of High-Volume Fly Ash Cements / E.S. Kavalerova, K.K. Pushkarova, V.I. Gots, G.Yu. Kovalchuk // 16 Ibausil, Weimar, 2006. – Vol. 1. – P. 0933-0940.
7. 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.
8. 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.
9. ДСТУ Б В. 2.7. 181:2009. Цементи лужні. Технічні умови. – К.: Мінрегіонбуд України, 2009. – 11 с.
10. ДСТУ Б В. 2.7-25:2011. Бетони важкі лужні. Технічні умови. – К.: Мінрегіон України, 2011. – 12 с.



Цементы и бетоны на основе топливных зол и шлаков
Кривенко П.В. / Пушкарева Е.К. / Гоц В.И. / Ковальчук Г.Ю.

Год выпуска: Киев, 2012

В монографии приведена характеристика топливных зол и шлаков в зависимости от процессов их образования, включая классификацию топливных зол и шлаков, требования к золе, как компоненту строительных растворов и бетонов, и основные направления использования зол и шлаков при получении гидравлических вяжущих веществ и бетонов. Освещены вопросы потенциальной активности топливных зол и шлаков как цементирующих систем, рассмотрены способы активации золы, в том числе механическая и химическая. Представлены особенности цементов и бетонов на основе топливных зол и шлаков. Рассмотрены энерго- и ресурсосберегающие технологии утилизации топливных зол и шлаков для производства цементов и бетонов с повышенными эксплуатационными свойствами.

Монография будет полезной для студентов строительных специальностей высших учебных заведений, аспирантов, докторантов, научных сотрудников, инженерно-технического персонала, занимающегося вопросами производства, использования и эксплуатации строительных материалов и изделий.