



Гоц В. І.



Руденко І. І.



Ластівка О. В.



Волинська Є. В.



Томін О. О.

Гоц В. І., доктор технічних наук, професор, декан будівельно-технологічного, Київський національний університет будівництва та архітектури, Повітрофлотський пр-т, 31, м. Київ, e-mail: volodimir.gots@ukr.net
Руденко І. І., к.т.н., с.н.с., Київський національний університет будівництва та архітектури, Повітрофлотський пр-т, 31, м. Київ, e-mail: rudenko.igor@mail.ru
Ластівка О. В., к.т.н. доцент кафедри ТБКіВ, Київський національний університет будівництва та архітектури, Повітрофлотський пр-т, 31, м. Київ, e-mail: ptica_ua@mail.ru
Волинська Є. В., аспірант, Київський національний університет будівництва та архітектури, Повітрофлотський пр-т, 31, м. Київ, e-mail: elizabeth13n@gmail.com
Томін О. О., студент, Київський національний університет будівництва та архітектури, Повітрофлотський пр-т, 31, м. Київ, e-mail: tomin.oleks.93@gmail.com

V. Gotz, Doctor of Technical science, professor, Dean of Technology Department, Kyiv National University of Construction and Architecture, 31,Povitroflotsky Avenue, Kyiv, e-mail: volodimir.gots@ukr.net
I. Rudenko, PhD., s.r.f., Kyiv National University of Construction and Architecture, 31,Povitroflotsky Avenue, Kyiv, e-mail: rudenko.igor@mail.ru
O. Lastivka, PhD., docent of TBSP, Kyiv National University of Construction and Architecture, 31,Povitroflotsky Avenue, Kyiv, e-mail: ptica_ua@mail.ru
E. Volynska, PhD student, Kyiv National University of Construction and Architecture, 31,Povitroflotsky Avenue, Kyiv, e-mail: elizabeth13n@gmail.com
O. Tomyn, student, Kyiv National University of Construction and Architecture, 31,Povitroflotsky Avenue, Kyiv, e-mail: tomin.oleks.93@gmail.com

ЕФЕКТИВНІСТЬ ДІЇ ДОБАВОК В ШЛАКОЛУЖНОМУ ЦЕМЕНТІ ТА БЕТОНІ НА ЙОГО ОСНОВІ З ВИКОРИСТАННЯМ ВІДХОДУ ФЛОТАЦІЇ ЗОЛОТОВІСНОЇ РУДИ

ЕФЕКТИВНОСТЬ ДЕЙСТВИЯ ДОБАВОК В ШЛАКОЩЕЛОЧНОМ ЦЕМЕНТЕ И БЕТОНЕ НА ЕГО ОСНОВЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОТХОДА ФЛОТАЦИИ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩЕЙ РУДЫ

EFFECT OF ADMIXTURE IN SLAGALKALINE CEMENT AND CONCRETE BASED ON, INCLUDING THE USE OF WASTE FLOTATION GOLD ORE

Анотація. В статті розглянуто вплив поверхнево-активних речовин різної природи основної діючої речовини на формування реологічних властивостей бетонних сумішей та експлуатаційних характеристик бетонів на основі шлаколужного цементу з використанням відходу флотації золотовісної руди.

Ключові слова. Бетон, шлаколушний цемент, відходи флотації золотовісної руди, пластична міцність, рухомість, міцність.

Анотация. В статье рассмотрено влияние разных ПАВ, как основным действующим веществом на формирование реологических свойств бетонных смесей и эксплуатационных характеристик бетонов на основе шлакощелочного цемента с использованием отхода флотации золотосодержащей руды.

Ключевые слова. Бетон, шлакощелочной цемент, отход флотации золотосодержащей руды, пластическая прочность, подвижность, прочность.

Annotation. The article is said the influence of different SAS, as primery acting substance on forming rheological properties of concrete and concrete operational characteristics based on slagalkaline cement using waste flotation gold ore. Also shown increasing of effectiveness the simple polyethers and fatty alcohol polyethylenglycol in slagalkaline cement and gradually reduce the effectiveness of the polyester that are most effective in traditional clinker cements for general purposes.

Keywords. Concrete, slagalkaline cement, waste flotation gold ore, durable strength, movability, strength.

Постановка проблеми

Основний об'єм бетону, що використовується в будівництві, виготовляється на основі портландцементу, виробництво якого потребує значних капітальних вкладень, використання великого об'єму природних сировинних ресурсів, високих енергетичних затрат, що негативно впливає на екологію довкілля. Зниження енергоємності виробництва та зменшення забруднення навколишнього середовища, як важливі напрямки розвитку науки, в значній мірі досягаються за рахунок використання відходів промисловості.

Особливої уваги, як сировина для виготовлення будівельних матеріалів, зокрема цементів та бетонів на їх основі, заслуговують промислові відходи флотації золотовісної руди [1, 2], значна частина яких не використовується і складається у відвалах, сховищах і відстійниках.

В роботах [3, 4], показано ефективність використання вищевказаного виду відходу в шлаколужних в'язучих композицій та бетонах на їх основі. Проте для даного цементу залишається відкритим питанням модифікації хімічними добавками з метою отримання пластифікованих бетонів за причин вибіркової сумісності в системі «лушний цемент – добавка», яка позначається, перш за все, на реологічних властивостях бетонних сумішей.

Аналіз останніх досліджень та публікацій

Особливість композиційної побудови лужних цементів не дозволяє однозначно з використанням поверхнево-активних

речовин (ПАР) управляти технологічними характеристиками лужних бетонних сумішей і фізико-механічними властивостями бетонів, що пов'язано зі зміною структури модифікуючої добавки в високолужному середовищі [5, 6].

За даними досліджень [7] розподіл добавок за ефективністю не відповідає відомим уявленням, які характерні для клінкерних цементних систем, гідратованих водою. Вірогідно, що в присутності висококонцентрованих розчинів електролітів, які, як відомо, можуть змінювати направленість сорбційних і хемосорбційних процесів, механізм дії добавок ПАР може змінювати свій характер.

Авторами [8] досліджено вплив добавок різної природи основної діючої речовини типів: поліакрилату «ПА», меламінсульфонату «МФ» і нафталінсульфонату «НФ» на реологічні і механічні властивості шлаколужних цементних паст і будівельних розчинів у порівнянні з аналогами у вигляді портландцементу та показано, що всі вищевказані добавки крім типу «НФ», втрачали свої пластифікуючі властивості у шлаколужному цементі в результаті деструкції їх молекул в високолужному середовищі.

Питання ефективності дії модифікуючих добавок в бетонах на основі лужних цементів залежить як від композиційного складу цементу, так і від природи основної діючої речовини добавки, яка проявляє стійкість своєї молекулярної структури до дії високолужних середовищ та здатна забезпечити досягнення необхідного синергетичного ефекту [9].

Існуючі технічні і технологічні особливості композиційної побудови шлаколужного цементу з використанням відходу флотації золотовмісної руди не дозволяють рекомендувати існуючі способи його модифікації для управління такими властивостями бетонної суміші як рухомість та зміна її в часі. Це потребує розробки нових підходів до технології і композиційного складу шлаколужного матеріалів підвищеної рухомості за рахунок застосування ефективних методів з їх пластифікації [10].

Метою даної роботи є визначення закономірностей впливу ПАР різної природи основної діючої речовини на формування властивостей бетонів на основі шлаколужного цементу з використанням відходу флотації золотовмісної руди.

Сировинні матеріали і методи досліджень.

В якості складових шлаколужного цементу (ЛЦЕМ) було використано доменний гранульований шлак ОАО «ММК ім. Ілліча» з $M_o=1,1$, відвальні хвости (ВХ) флотаційного збагачення золотовмісної руди родовища «Сауляк». Хімічний склад вихідних сировинних матеріалів наведено в таблиці 1.

Як лужний компонент застосовували п'ятиводний метасилікат натрію ($Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$) та кальциновану соду технічну (Na_2CO_3) які вводили до складу цементу в дисперсному стані. Це дозволяє не лише отримувати вяжучі речовини за «цементною» технологією, але й забезпечити комплексну механо-хімічну активацію шлакової складової лужним компонентом [11]. При виготовленні шлаколужного цементу обов'язковим є введення до його складу лігносульфонату натрію (ЛСТ) для забезпечення задовільних строків тужавлення цементу.

Оптимізацію використаних складів цементу виконано за допомогою реалізації двофакторного методу планування експерименту (табл. 2). Питома поверхня цементу складала $S_{пг} = 4500 \text{ см}^2/\text{г}$ (за приладом Блейна).

У ролі модифікуючих добавок ПАР, що формують спільно з ЛСТ (обов'язковий компонент цементу) комплексні добавки (КД), використані добавки у вигляді речовин трьох типів: 1 – складний поліефір (тип «ПК») 2 – простий поліефір (поліетиленгліколь); 3 – оксиетильований жирний спирт (ОС-80).

Для виготовлення бетонів на основі шлаколужного цементу як дрібний заповнювач використовували дніпровський кварцовий пісок з модулем крупності 1,4 (ДСТУ Б В. 2.7-32-95), як крупний заповнювач – щебінь гранітний фракції 5...20 (ДСТУ Б В. 2.7-75-98).

Реологічні властивості бетонних сумішей визначали згідно ДСТУ Б В.2.7-114-2002. Кінетику набору міцності бетону (100 x 100 x 100 мм) визначали згідно ДСТУ Б В.2.7-214:2009 відповідно. Умови тверднення зразків нормальні: температура $t=20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, вологість $W=95 \pm 5\%$.

Результати досліджень

З метою визначення впливу КД на розвиток процесу структуроутворення шлаколужного цементу з ВХ проведені дослідження строків тужавлення та пластичної міцності в часі [12] цементних систем модифікованих добавками.

У результаті досліджень встановлено, що ефективність модифікації шлаколужного цементу добавками ПАР зазначених типів в складі КД, залежить від природи основної діючої речовини добавки.

Так, при використанні традиційного цементу загальнобудівельного призначення (ПЦ ІІ А-Ш 400) введення складного поліефіру у складі КД спільно з ЛСТ дозволяє подовжити початок тужавлення до 140 хв (рис. 1, а) та, відповідно розширити тривалість індукційного періоду цементних систем до 2 год (рис. 2, а).

Однак, при використанні шлаколужного цементу з ВХ введення речовини даного типу не дозволяє подовжити початок тужавлення (рис. 1, б) та, відповідно, унеможливує розширення тривалості індукційного періоду цементних систем (рис. 2, б). Спостерігається швидка втрата консистенції цементного тіста та зростання його пластичної міцності, що супроводжується швидкою втрапою консистенції та, відповідно, не дає змоги управляти структуроутворенням цементного каменю.

Зниження ефективності модифікації шлаколужного цементу з ВХ добавкою на основі складних поліефірів пов'язано з тим, що добавка цього типу зазнає змін в молекулярній структурі при підвищенні концентрації іонів лужних металів в цементній пасті, що зумовлено відривом головного ланцюга (карбосилатні групи), який адсорбується на поверхні мінеральних часток цементу, від бічних ланцюгів (ефіри) [13]. Відповідно, стеричний ефект дії добавок цього типу знижується.

На відміну від добавок ПАР на основі складного поліефіру, доцільність використання добавок ПАР у вигляді простого поліефіру у загальному випадку підвищується із збільшенням вмісту шлаку і, відповідно, лужного компонента в складі цементних систем. Так, при використанні ПЦ ІІ А-Ш 400, введення органічних сполук цього типу є неефективним як для подовження початку тужавлення (рис. 1, а), так і для збільшення тривалості індукційного періоду (рис. 2, а) цементних систем – спостерігається різке зростання значень R_m , що супроводжується зміною консистенції (втрата пластичності) та не дає можливості управляти структуроутворенням цементного каменю.

Однак, при використанні шлаколужного цементу з ВХ ефективність модифікації добавкою на основі простого поліефіру у складі КД зростає, що супроводжується подовженням початку тужавлення до 90 хв та розширенням тривалості індукційного періоду цементних паст до 1 год (рис. 1, рис. 2).

Таким чином, прості поліефіри є стійкими до дії високолужних середовищ, на відміну від добавок ПАР на основі складних поліефірів.

Таблиця 1.

Хімічний склад вихідних сировинних матеріалів

Складові	Вміст оксидів, мас.%,								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	SO ₃	в.п.п.
Шлак	39,0	5,9	0,3	0,5	5,82	47,3	-	1,54	-
ВХ	60,05	17,0	7,44	-	4,28	7,47	3,74	1,1	-

Таблиця 2.

Композиційний склад цементів та їх характеристика

Склад цементу	Співвідношення компонентів в цементі, %					Початок тужавлення, хв	Міцність при стиску, МПа, діб	
	Шлак	ВХ	Na ₂ CO ₃	Na ₂ SiO ₃ ·5H ₂ O	ЛСТ		7	28
№1	80	20	-	5,5		60	26,9	41,3
№2	80	20	4,5	-		50	25,1	40,5
№3	ПЦ ІІ А-Ш 400 (для порівняння)					90	27,8	40,9

Ефективність модифікації цементних систем добавкою ПАР у вигляді оксиетильованих жирних спиртів також залежить від композиційного складу цементу і в загальному випадку дозволяє подовжити початок тужавлення та розширити тривалість індукційного періоду цементних систем при використанні шлаколузкого цементу. Так, при використанні ПЦ II А-Ш 400 введення добавки ОС-80 у складі КД не дозволяє подовжити початок тужавлення та розширити тривалість індукційного періоду цементних систем (рис. 1, рис. 2).

Однак при використанні шлаколузкого цементу з ВХ ефективність добавки зростає, що підтверджується подовженням початку тужавлення до 115 хв (рис. 1, б) та розширенням тривалості індукційного періоду цементних паст до 1,5 год (рис. 2, б) з подальшим інтенсивним зростанням пластичної міцності.

Слід також зазначити, що при використанні кальцинованої соди як лужного компонента в складі цементу спостерігається подовження початку тужавлення до 150 хв (рис. 1, в) та розширення тривалості індукційного періоду цементних систем до 2 год (рис. 2, в).

В подальшому проведено дослідження реологічних властивостей бетонних сумішей та кінетики набору міцності бетону на основі шлаколузкого цементу з ВХ модифікованих добавками різної природи основної діючої речовини. Склади цементу (ПЦ II А-Ш 400, ЛЦЕМ №1), які використано при проведенні досліджень наведено в таблиці 2.

Склад бетону прийнято відповідно до ДСТУ Б.В.2.7-171:2008:

цемент – 350 кг/м³, кварцовий пісок – 740 кг/м³, гранітний щебінь фракції 5 ... 10 мм – 330 кг/м³ і фракції 10 ... 20 мм – 780 кг/м³.

Закономірності зміни рухомості бетонних сумішей, модифікованих добавкою простого поліефіру у складі КД – аналогічні закономірностям зміни пластичної міцності: рухомість підвищується зі збільшенням вмісту шлаку і, відповідно, лужного компонента в складі цементу. Так, при використанні в бетоні ПЦ II А-Ш 400 введення добавки даного типу не сприяє збільшенню рухомості бетонної суміші та збереженню її в часі. Однак при використанні в бетоні ЛЦЕМ ефективність добавки зростає, що оцінюється збільшенням рухомості бетонної суміші від марки Р1 до марки Р3 без зміни значень В/Ц при забезпеченні життєздатності в межах однієї марки протягом 60 хв (рис. 3, б).

Використання простого поліефіру в складі КД також дозволяє отримати ранню та марочну міцність бетону на основі ЛЦЕМ на рівні контрольного складу (рис. 4, б). Так, на 3 добу тверднення міцність на стиск бетону без добавок при використанні ЛЦЕМ становить 10,5 МПа, при введенні добавки – 9,4 МПа. На 28 добу тверднення міцність бетону модифікованого зазначеною КД перевищує на 5 % значення контрольного складу.

При використанні в бетоні ПЦ II А-Ш 400 введення добавки на основі складного поліефіру у складі КД дозволяє збільшити рухомість бетонної суміші від марки Р1 до марки

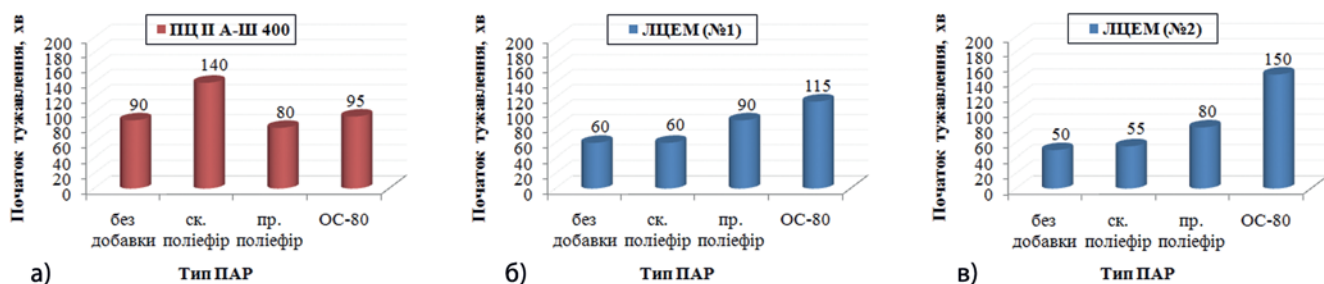


Рис. 1. Початок тужавлення модифікованих цементних систем (згідно табл. 2): а) ПЦ II А-Ш 400, б) ЛЦЕМ (№1); в) ЛЦЕМ (№2)

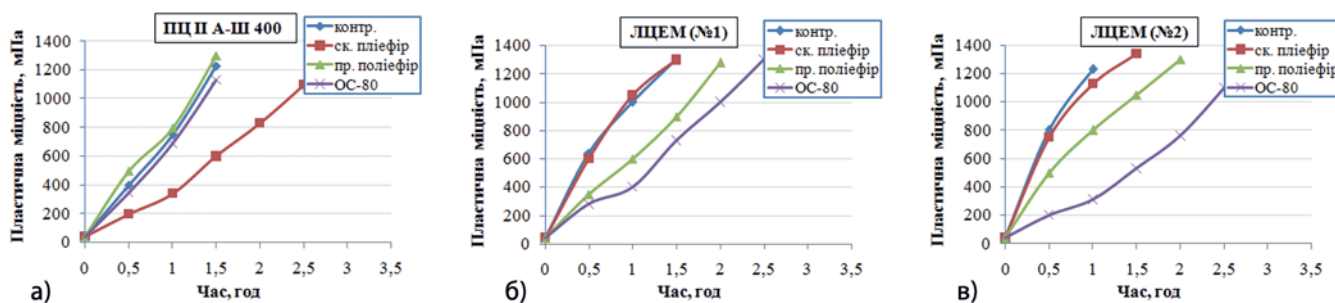


Рис. 2. Пластична міцність модифікованих цементних систем (згідно табл. 2): а) ПЦ II А-Ш 400, б) ЛЦЕМ (№1); в) ЛЦЕМ (№2)

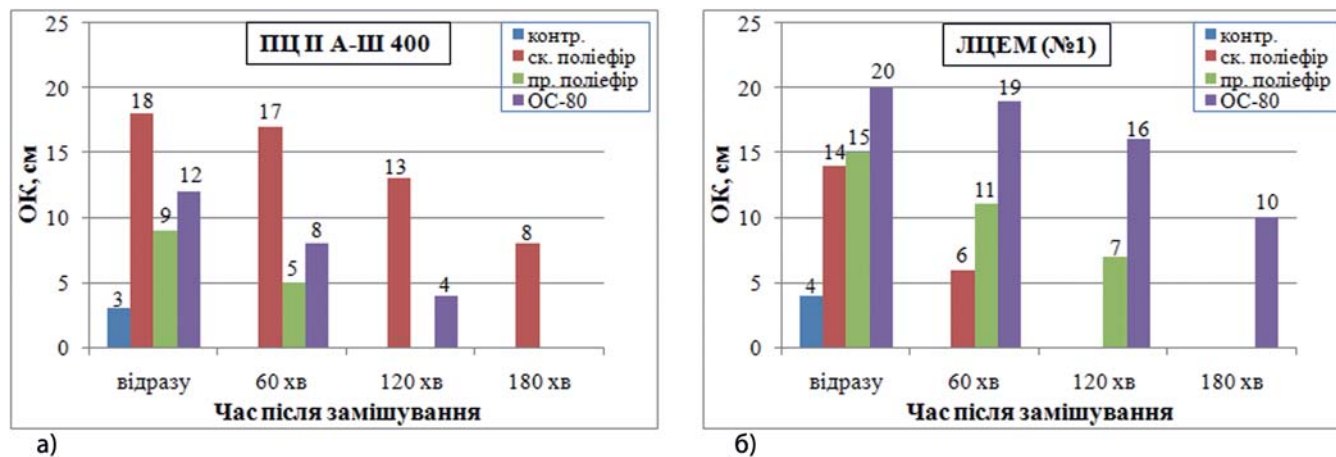


Рис. 2. Зміна рухомості і життєздатності бетонної суміші в залежності від типу хімічної добавки і складу цементу (згідно табл. 2): а) ПЦ II А-Ш 400; б) ЛЦЕМ

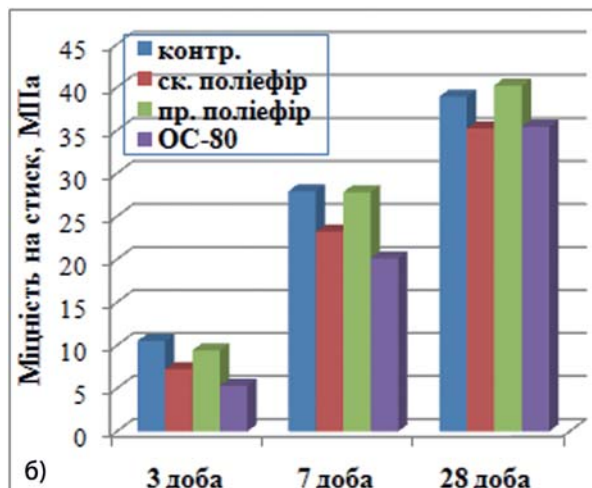
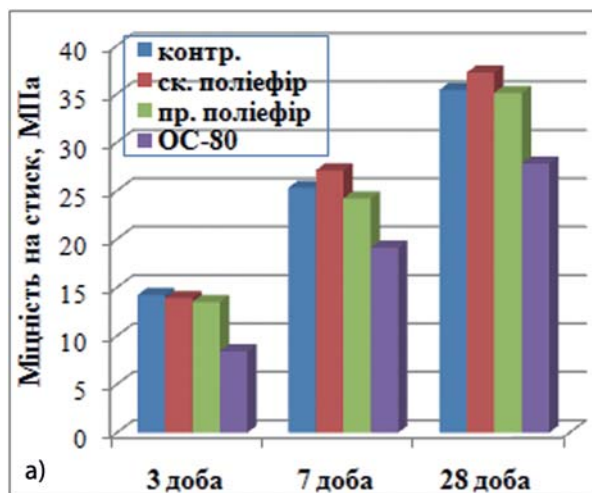


Рис. 4. Кінетика набору міцності бетону в залежності від типу хімічної добавки і складу цементу (згідно табл. 2): а) ПЦ II А-Ш 400; б) ЛЦЕМ.

P4 без зміни значень В/Ц при забезпеченні життєздатності в межах однієї марки протягом 60 хв (рис. 3, а). Однак при використанні в бетоні ЛЦЕМ введення добавки даного типу не сприяє збільшенню рухомості бетонної суміші та збереженню її в часі. При цьому модифікація бетону КД на основі складних поліефірів визначає також значне сповільнення тверднення бетону на основі ЛЦЕМ на всіх етапах тверднення (рис. 4, б).

Модифікація бетонної суміші добавкою на основі оксидетильованого жирного спирту у вигляді ОС-80 в комплексі з ЛСТ дозволяє збільшити рухомість від марки P1 до марки P4 без зміни значень В/Ц (рис. 3, б). Крім того, забезпечується життєздатність бетонних сумішей – зміна рухомості не перевищує однієї марки протягом 120 хв. Однак, при використанні в бетоні ЛЦЕМ введення добавки даного типу сприяє зниженню міцності бетону як в ранньому так і в марочному віці.

Висновки

1. Встановлено, що ефективність дії хімічних добавок на властивості бетонних сумішей та бетонів на основі шлаколузжого цементу з ВХ залежить від природи основної діючої речовини добавки. Спостерігається збільшення ефективності дії простих поліефірів та оксидетильованих жирних спиртів в шлаколузжному цементі з ВХ та поступове зменшення ефективності дії складних поліефірів, які є найбільш ефективними в традиційних клінкерних цементах загальнобудівельного призначення.

2. Виявлено можливість управління реологічними властивостями бетонних сумішей на основі шлаколузжого цементу з ВХ шляхом їх модифікації добавками ПАР різної природи основної діючої речовини, що забезпечують отримання рухомих та високорухомих бетонних сумішей марок P3, P4, зі збереженням рухомості в межах однієї марки протягом 1 – 2 год.

Література:

- Смирнов В. О. Флотажні методи збагачення корисних копалин / Смирнов В. О., Білецький В. С. // Східний видавничий дім. – Донецьк, 2010. – 496 с.
- Coetzee, H and Winde F (2006). An Assessment of Sources, Pathways, Mechanisms and Risks of Current and Potential Future Pollution of Water and Sediments in GoldMining Areas of the Wonderfonteinsspruit Catchment: WRC Report No. 1214/1/06. Pretoria: Water Research Commission (WRC).
- Гоц В.І. Особливості формування властивостей цементу з використанням відходів флотації золотовмісних руд / Гоц В.І., Ластівка О.В., Волинська Е.В., Шимко А.О. // Збірник наукових праць "Ресурсоекономічні матеріали, конструкції, будівлі та споруди". – Рівне, 2015. – Вип. 31. – С. 157-162.
- Гоц В.І. Особливості структуроутворення шлаколузжого цементу з використанням слюдовмісних побічних продуктів гірничо-добувної промисловості / Гоц В.І., Ластівка О.В., Волинська Е.В., Шимко А.О. // Вісник ОДАБА. – Одеса, Зовнішрекламсервіс, 2016. – Вип. 62. – С. 106 – 112.
- Krivenko P. Alkaline cements, concretes and structures: 50 years of theory and practice / P. Krivenko // Proc. of Materials-Research, Production and Utilization, Česka rozvojova agentura, o.p.s. – Praha: Agentura Action M, 2007. – Praha: Agentura Action M, 2007. – P. 313-331
- Пушкарьова К.К. Дослідження впливу різних типів пластифікуючих добавок на властивості лузжого шлакопортландцементу, отриманого за різними технологіями / Пушкарьова К.К., Бондаренко О.П. // Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури. – Одеса «Зовнішрекламсервіс», 2011. – Вип.43. – С.260-265.
- Пушкар В.І. Пластифіковані шлаколузжні цементі та бетони на їх основі: Автореф. дис. канд. техн. наук. / КНУБА. – Київ, 2010. – 21 с.
- Palacios M., Puertas F. Effect of superplasticizer and shrinkage-reducing admixtures on alkali-activated slag pastes and mortars / Cement and Concrete Research, 35 (2005), pp. 1358 – 1367.
- Ефективність дії пластифікаторів в бетонах на основі лузжого шлакопортландцементу / [Гоц В.І., Рунова Р.Ф., Руденко І.І., Ластівка О.В.] // Будівельні матеріали, виробі та санітарна техніка. – К., НДІБМВ, 2013. – Вип. 49. – С. 98-103.
- Руденко І.І., Гергало А.О., Скорик В.В. Принципові можливості пластифікації шлаколузжних бетонів добавками на основі багатоатомних спиртів / Вісник ОДАБА. – Одеса «Зовнішрекламсервіс», 2010. – Вип. 39, частина 2. С. 198-205.
- Пушкар В.І. Ефективність сучасних пластифікаторів в шлаколузжних цементах та бетонах / Збірник „Будівельні матеріали, виробі та санітарна техніка“. – К., 2011. – Вип. 39. С. 69-73.
- Дворкін Л.Й., Скрипник І.Г. Фізико-хімічні і фізичні методи досліджень будівельних матеріалів.: Навчальний посібник. – Рівне: НУВГП, 2006. – 220 с.
- Adsorption of superplasticizer admixtures on alkali-activated slag pastes / Palacios M., Houst Y.F., Bowen P., Puertas F. // Cement and Concrete Research, 39 (2009), pp. 670–677.