

Міністерство освіти і науки України
Київський національний університет будівництва і архітектури

ГРАБОВЧАК ВАЛЕНТИНА ВАЛЕНТИНІВНА



УДК 691.5; 691.3

ЛУЖНІ ЗОЛОВМІСНІ ЦЕМЕНТИ ТА БЕТОНИ НА ЇХ ОСНОВІ

05.23.05 – будівельні матеріали та вироби

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Київ – 2013

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі будівельних матеріалів і в науково-дослідному інституті в'язучих речовин і матеріалів ім. В. Д. Глуховського Київського національного університету будівництва і архітектури Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор
Кривенко Павло Васильович,
Київський національний університет будівництва і
архітектури, науково-дослідний інститут в'язучих речовин і
матеріалів ім. В. Д. Глуховського,
директор

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Саницький Мирослав Андрійович,
Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів,
завідувач кафедри будівельного виробництва Інституту
будівництва та інженерії доккілля

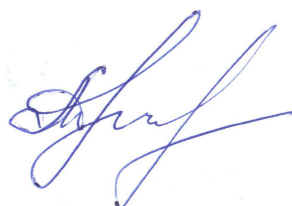
кандидат технічних наук, доцент
Дорошенко Юрій Михайлович,
Національний транспортний університет, м. Київ,
професор кафедри дорожньо-будівельних матеріалів та хімії

Захист відбудеться «26» червня 2013 р. о 13⁰⁰ год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.056.05 Київського національного університету будівництва і архітектури, 03680, м. Київ, Повітрофлотський проспект, 31, ауд. 466.

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці Київського національного університету будівництва і архітектури за адресою: 03680, м. Київ, Повітрофлотський проспект, 31.

Автореферат розісланий «___» травня 2013 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради



М.В. Суханевич

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Аналіз сучасного виробництва будівельних матеріалів показує, що подальший його розвиток має бути спрямований на покращення екологічного стану навколишнього середовища шляхом використання техногенної сировини у складі будівельних матеріалів. Тому з кожним роком науковці намагаються розробити нові ресурсозберігаючі технології з використанням значної кількості відходів промисловості, а саме паливних зол і шлаків, у складі будівельних матеріалів.

Особливий інтерес викликають лужні цементи, що розробляються в Науково-дослідному інституті в'язучих речовин і матеріалів ім. В.Д. Глуховського Київського національного університету будівництва і архітектури. Використання лужних цементів у складі будівельних матеріалів дає можливість поєднувати високі міцнісні та спеціальні властивості з низькою собівартістю за рахунок значного вмісту промислових відходів. Серед різних типів лужних цементів слід окремо виділити лужні золівмісні цементи, які переважають звичайні цементи за функціональними характеристиками, а їх використання сприяє підвищенню рівня ресурсозбереження та розв'язанню екологічних проблем утилізації відходів теплоенергетики.

На основі робіт вітчизняних і закордонних вчених (Глуховського В.Д., Кривенка П.В., Пушкарьової К.К., Саницького М.А., Гоца В.І., Чиркової В.В., Соболя Х.С., Волженського А.В., Сергеева А.М., Сіверцева Г.Н., Рябової А.Г., Плохія В.П., Паломо А., Фернандез-Хіменес А., Малхотри В., Мехті П., Шквари Ф., Девентера Я. та інших вчених) було встановлено вплив багатьох факторів на формування структури і властивостей штучного каменю з використанням паливних зол. Проте основними задачами цих робіт було підвищення пуцоланової активності паливних зол чи поліпшення мікро- і мезоструктури золівмісуючих бетонів, у тому числі з використанням лужноактивованих золівмісних в'язучих систем. Такі напрямки досліджень дозволяють отримувати цементні композиції з вмістом паливних зол в межах 30...80 % за масою у складі цементів з показниками ранньої міцності, які відповідають сучасним вимогам. Однак основними недоліками таких систем є складність управління термінами тужавлення і швидкістю набору початкової міцності (повільне нарощування міцності в межах 1...7 діб). Тому дисертаційна робота спрямована на подальший розвиток наведених досліджень і поглиблення наукових уявлень щодо керування процесами структуроутворення і синтезу властивостей лужноактивованих золівмісних цементів і бетонів на їх основі.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Робота виконувалась у відповідності з держбюджетними темами Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України: 5ДБ-2005 "Розробка складів і технологій виробництва лужних пінобетонів поліфункціонального призначення, наповнених легкими заповнювачами мінерального та органічного походження" (2005-2007 рр., № державної реєстрації 0105U001336), 1ДБ-2008 "Встановлення основ керування структурою та властивостями екологічно чистих лужних цементів на основі

паливних зол” (2008-2010 рр., № державної реєстрації 0108U000228), № 7ДБ-2010 “Розробка бетонів на високонаповнених лужних цементах та технологій їх виготовлення. Розробка проекту ДСТУ на бетони важкі лужні” (2010-2011 рр., № державної реєстрації 0110U002285), 7ДБ-2012 “Розробка технологічних основ енергоефективного виробництва бетонів на лужних цементах для збірного і монолітного будівництва. Розробка проекту ДСТУ–Н Б В.2.7 – 201...” (2012-2013 рр., № державної реєстрації 0112U001482) та 3ДБ-2011 “Визначення основ формування структури та властивостей лужних бетонів з підвищеною корозійною стійкістю та зниженим тепловиділенням на основі паливних зол” (2011-2013 рр., № державної реєстрації 0111U002218). В зазначених роботах автор була виконавцем.

Мета і задачі дослідження. Метою роботи є розробка технології управління процесами структуроутворення лужних золівмісних цементів і бетонів з покращеними технологічними і експлуатаційними характеристиками.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити **основні задачі**:

- дослідити вплив комплексної дії кальційвміщуючих компонентів різного складу і структури, водоредукуючих добавок (ПАР) і лужних компонентів з карбонатною і силікатною аніонною складовою на процеси формування структури золівмісних цементів і властивостей штучного каменя на їх основі;
- дослідити вплив виду золи (золи гідровидалення та золи пневмовидалення) на фізико-механічні властивості цементів;
- провести оптимізацію складів цементів у напрямку отримання високих показників їх технологічності, міцності і довговічності;
- провести перевірку поведінки оптимальних складів цементів у бетонах і розробити технологію управління їх властивостями при твердненні в різних температурно-вологісних умовах;
- розробити методи управління процесами структуроутворення в бетоні на мезо- і макрорівнях при твердненні в різних температурно-кліматичних умовах;
- дослідити спеціальні властивості бетонів і визначити методи керування ними;
- провести дослідно-промислову перевірку розроблених лужних цементів і бетонів та визначити їх ефективність.

Об’єктом досліджень є методи управління процесами структуроутворення лужних золівмісних цементів і бетонів на їх основі в напрямку підвищення їх технологічності і ефективності при використанні.

Предметом досліджень є лужні золівмісні цементы та бетони на їх основі.

Методи досліджень. Експериментальні дослідження виконані із застосуванням сучасних методів фізико-хімічного аналізу: рентгенофазового (РФА), диференціально-термічного (ДТА), растрової електронної мікроскопії з використанням зондового аналізу. Визначення фізико-механічних (міцність при стиску, при згині) та спеціальних (теповиділення, морозо- та корозійна стійкість) властивостей проведено за стандартними методиками згідно діючих нормативних документів. Розрахунки та оптимізацію складів лужних золівмісних цементів та бетонів на їх основі проведено із застосуванням експериментально-статистичних методів планування експерименту “*STATISTICA*”.

Наукова новизна одержаних результатів:

- поглиблено уявлення про механізм впливу кальційвміщуючих добавок різної основності на швидкість і направленість протікання процесів структуроутворення лужних золівмісних цементів у присутності кальцинованої соди і лігносульфонату натрію та встановлено інтервали співвідношення сухих компонентів: золи-винесення, кальційвміщуючих добавок, лужних компонентів і лігносульфонату натрію, в межах яких досягаються найкращі показники набору міцності цементного каменю. Показано, що внаслідок поступового розчинення та взаємодії кальцинованої соди і лігносульфонату натрію утворюються аніонактивні комплекси лігносульфонату з групою $[\text{CO}_3]^{2-}$, які уповільнюють зростання концентрації Na_2O у водному розчині, що подовжує індукційний період процесів гідратації і тверднення та дозволяє при введенні в цемент активних кальційвміщуючих добавок керувати швидкістю процесів структуроутворення;
- встановлено закономірність зміни екзотермії лужних золівмісних цементів, яка залежно від виду і вмісту кальційвміщуючих складових та лужних компонентів змінюється в ряду: «зола – гранульований доменний шлак – лужний компонент» < «зола – гранульований доменний шлак – портландцемент – лужний компонент» < «зола – портландцемент – лужний компонент», що дозволило рекомендувати технологічні методи догляду за бетоном при твердненні в умовах різних температур ($t = +5\dots+30$ °C);
- визначено особливості формування структури бетону в різних температурно-вологісних умовах та показано, що для гальмування процесів масопереносу лужних іонів внаслідок градієнтів температур і вологості ефективним є введення до складу бетону добавок гідрофобізуючої (полігідросилоксани, стеарати) та редиспергуючої плівкоутворюючої («Neolith P 6000») дії. Встановлено, що використані добавки забезпечують фіксацію лужних іонів в об'ємі структури бетону до зв'язування їх в нерозчинні фази;
- встановлено особливості формування складу корозійностійкого бетону, які обумовлені його мікро- і макроструктурою, залежать від виду і кількості кальційвміщуючої добавки та характеризуються синтезом новоутворень, в складі яких переважають низькоосновні гідросилікатні ($\text{CSH}(\text{B})$), гідроалюмосилікатні ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), лужно-лужноземельні гідросилікатні ($\text{NaCa}_2[\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})]$) та лужні гідроалюмосилікатні ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) фази, що забезпечують понижену пористість штучного конгломерату (менше 4 %).

Практичне значення одержаних результатів:

- розроблено та оптимізовано склади лужних золівмісних цементів марок М400...М500, що характеризуються високим вмістом (до 70 %) золи і низьким вмістом лужного компонента – 2,3...4,1 % в перерахунку на Na_2O . Такі цементи за фізико-механічними властивостями не поступаються портландцементом аналогічних марок і характеризуються початком тужавлення 60...120 хв, кінцем тужавлення 2...6 год, міцністю через 2 доби тверднення в межах 8,5...15 МПа;
- розроблено технологічні методи виготовлення бетонів класів С12/15...С25/30, які характеризуються низьким тепловиділенням ($Q = 185\dots320$ Дж/г), високою корозійною стійкістю у сульфатному середовищі ($K_c = 0,74\dots1,45$), спроможністю

твердіти понижених (0...+5 °С) і підвищених (+25...+30 °С) температурах при твердненні в різних вологісних умовах;

- проведено дослідно-промислове впровадження розроблених цементів та бетонів на їх основі. Фактичний економічний ефект від застосування лужного золівмісного цементу становить 242,92 грн на 1 тонну готової продукції і досягається як за рахунок зниження собівартості вихідних компонентів, так і шляхом підвищення терміну експлуатації конструкцій; економічний ефект від використання лужного пуцоланового цементу в бетоні становить 60,15 грн на 1 м³ бетону;
- результати роботи використані у розробці проекту ДСТУ-Н Б А. 1.1 – 201... «Настанова з виготовлення та застосування лужних цементів, бетонів та конструкцій, в тому числі монолітних».

Особистий внесок здобувача полягає у виконанні експериментальних досліджень, обробці отриманих результатів та впровадженні розроблених матеріалів у виробництво, що відображено у наукових працях:

- досліджено тепловиділення в'язучих систем: «зола – мелений гранульований доменний шлак – лужний компонент», «зола – мелений гранульований доменний шлак – портландцемент – лужний компонент» та «зола – портландцемент – лужний компонент». Показано, що лужні золівмісні цементы відносяться до низькоекзотермічних порівняно з аналогами на основі цементів загальнобудівельного призначення [1];
- розроблено і оптимізовано склади важких бетонів класів С12/15...С25/30 на основі лужного композиційного і лужного пуцоланового цементів марки М400. Вивчено експлуатаційні властивості розроблених бетонів [2, 9, 15];
- показано способи регулювання усадочних деформацій штучного каменю на основі лужного композиційного цементу, що характеризуються синтезом новоутворень, в складі яких переважають низькоосновні лужноземельні гідросилікатні фази [3, 16];
- розглянуто та експериментально обґрунтовано доцільність використання пластифікуючих і плівкоутворюючих добавок для покращення технологічних і експлуатаційних властивостей важких бетонів на основі зололужних цементів [4, 11];
- досліджено корозійну стійкість лужних золівмісних цементів в розчинах морської солі та сульфатів магнію і натрію, а також показано, що досліджувані цементы характеризуються коефіцієнтом корозійної стійкості $K_c = 0,74...1,45$ після 12 місяців витримування в агресивних середовищах [5, 12];
- показано можливість отримання важких бетонів класу С25/30 на основі лужних золівмісних цементів, які здатні тверднути як в нормальних, так і в повітряно-сухих умовах без погіршення основних фізико-механічних властивостей [6, 13, 14, 17];
- показано можливість створення ефективних екологічних матеріалів на основі вітчизняних паливних зол, досліджено фізико-механічні та експлуатаційні характеристики таких матеріалів [7, 19];
- показано можливість використання різних українських паливних зол для виробництва лужних цементів на їх основі. Встановлено вплив НВЧ та виду

лужного компонента на кінетику набору міцності штучного каменю на основі лужних золівмісних цементів [8, 10];

- узагальнено методики активації кислих паливних зол та показано можливість широкомасштабного застосування відходів теплоенергетики у виробництві будівельних матеріалів [18].

Апробація результатів дисертації. Основні положення дисертаційної роботи висвітлені на 67, 68, 70, 71, 72 та 73 науково-практичних конференціях Київського національного університету будівництва і архітектури (КНУБА) (2006-2012 рр.); наукових конференціях молодих вчених, аспірантів і студентів КНУБА (2006-2012 рр.); міжнародній конференції “Internationale Baustofftagung” (Веймар, Німеччина, 2012 р.), міжнародній науково-практичній конференції «Бетони та добавки для бетону в сучасному будівництві: актуальні питання виробництва і застосування» (м. Київ, НДІБМВ, 2011 р.).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 19 робіт, у тому числі 11 – у наукових фахових виданнях; 8 – у матеріалах доповідей вітчизняних і міжнародних конференцій та семінарів, 2 – одноосібно.

Структура і обсяг дисертації. Дисертаційна робота викладена на 125 сторінках друкованого тексту основної частини, яка складається зі вступу, п’яти розділів та висновків. Повний обсяг дисертації становить 158 сторінок і включає 16 таблиць та 34 рисунків, список використаних джерел із 147 найменувань на 18 сторінках та 9 додатків на 15 сторінках.

ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету досліджень, наукову новизну, практичне значення та основні задачі, що розв’язані в роботі.

У першому розділі наведено огляд стану наукових розробок за темою та визначено теоретичні передумови напрямку досліджень.

Сучасні можливості розвитку будівництва вимагають пошуку нових будівельних матеріалів і технологій їх виробництва, які забезпечать екологічність, економічність, технологічність та довговічність, а також зниження енергоємності при виготовленні конструкцій різного функціонального призначення. Основні вітчизняні та закордонні технічні рішення в області проектування і виготовлення бетонних сумішей принципово не відрізняються; значна частина з них направлена на галузі виробництва монолітних бетонних та залізобетонних конструкцій, оскільки, як показує досвід, при певних умовах монолітний бетон за техніко-економічними показниками має суттєві переваги порівняно зі збірним бетоном.

На основі огляду інформаційних джерел було встановлено, що лужні цементы з використанням паливних зол та бетони на їх основі можуть задовольняти потребу в якісних будівельних матеріалах при мінімальних енергетичних та економічних витратах. Згідно робіт вітчизняних і закордонних вчених було встановлено вплив багатьох факторів на процеси гідратації, формування структури і властивостей штучного каменю на основі паливних зол.

Узагальнення інформації про вплив основності мінеральної складової та ролі добавок ПАР в лужноактивованих цементах на швидкість протікання процесів

структурування дозволили висунути *наукову гіпотезу* щодо можливості отримання лужних золівмісних цементів та бетонів з покращеними технологічними і будівельно-технічними властивостями за рахунок керування процесами структурування на ранніх стадіях тверднення, шляхом оптимізації основності і композиційного складу цементу в системі «зола – кальційвміщуючий компонент – лужний компонент – добавка ПАР» та технології його виготовлення, яка передбачає окремий або сумісний помел всіх компонентів, а також використання лужного компонента і добавки ПАР у сухому стані з подальшим замішуванням водою. Внаслідок поступового розчинення лужного компонента та добавки ПАР буде уповільнюватись індукційний період гідратації цементу, що дозволить при введенні в цемент кальційвміщуючих компонентів регулювати набір ранньої міцності, який позитивно впливає на формування мікроструктури цементного каменя. Сумісна дія лужного компонента та водоредукуючої добавки буде забезпечувати направлений синтез низькоосновних гідросилікатних та гідроалюмосилікатних фаз, які будуть сприяти формуванню щільної однорідної мікроструктури цементного каменя. Застосування розробленого технологічного підходу дасть змогу отримувати лужні золівмісні цементы та бетони на їх основі, які будуть відрізнятись швидким набором ранньої міцності, підвищеною корозійною стійкістю і, відповідно, й довговічністю.

У **другому розділі** наведено характеристики використаних сировинних матеріалів та методів досліджень.

Для отримання лужних золівмісних цементів використовували паливні золи українських ТЕС (ДСТУ Б В. 2.7-211:2009, ДСТУ Б В. 2.7-205:2009) різного складу та походження: золи гідровидалення Бурштинської ТЕС, Трипільської ТЕС, Зміївської ТЕС, золу пневмовидалення Ладижинської ТЕС. Як лужні компоненти було обрано: технічну кальциновану соду (Na_2CO_3) (ГОСТ 5100); метасилікат натрію п'ятиводний ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (ТУ 2145-52257004-01-2002). Як кальційвміщуючі компоненти використано: портландцементний клінкер (ТУ УБ.7.00030937.12-98 (м. Здолбунів)), портландцемент ПЦ І-500 (бездобавочний) за ДСТУ Б В. 2.7-46:2010, виробництва ПАТ «Волинь-Цемент» (м. Здолбунів) ($S_{num} = 3500 \text{ см}^2/\text{г}$); мелений гранульований доменний шлак (ГОСТ 3476) ПрАТ «ММК ім. Ілліча», з модулем основності $M_0 = 1,13$ ($S_{num} = 4500 \text{ см}^2/\text{г}$) та вмістом скловидної фази 53,55%. Для покращення технологічних характеристик використовували добавки лігносульфонатів натрію з показником $\text{pH} = 8,25$ та $\text{pH} = 9,9$ (Китай), редиспергований порошок «Neolith P 6000» з $\text{pH} = 6,5$ (торгівельної марки «FAR SPA» (Італія)) та гідрофобізатор – стеарат кальцію ($(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2\text{Ca}$), (Іспанія)).

Для виготовлення бетонів на основі лужних золівмісних цементів як дрібний заповнювач використовували дніпровський кварцовий пісок з модулем крупності 1,2 (ДСТУ Б В. 2.7-32-95), як крупний заповнювач – щебінь гранітний фракцій 5...10 та 10...20 мм (ДСТУ Б В. 2.7-75-98).

Приготування в'язучих речовин здійснювали окремим помелом всіх компонентів у кульовому млині або шляхом сумісного помелу. Ступінь диспергації перевіряли за величиною питомої поверхні на приладі Блейна за ДСТУ EN 196-6:2007.

Ідентифікацію новоутворень та встановлення особливостей структуроутворення в композиціях на основі золи-винесення було виконано за допомогою рентгенофазового, диференційно-термічного аналізів, електронної мікроскопії та зондового аналізу, а тепловиділення визначали за допомогою адіабатичного калориметру.

Фізико-механічні властивості зразків-балочок 40 x 40 x 160 мм цементно-піщаного розчину та зразків-кубів 100 x 100 x 100 мм визначали згідно ДСТУ Б В. 2.7-185:2009, ДСТУ Б В. 2.7-187:2009, ДСТУ Б В. 2.7-69-98 та ДСТУ Б В. 2.7-96-2000 відповідно, корозійну стійкість – ДСТУ Б ГОСТ 27677:2011, тепловиділення – ДСТУ Б В. 2.7-225:2009. Оцінка експлуатаційних властивостей розроблених складів бетонів проведена шляхом дослідження морозостійкості згідно ДСТУ Б В. 2.7-49-96.

У третьому розділі наведено результати досліджень взаємозв'язку властивостей і процесів структуроутворення лужних золівмісних цементів у системі «зола – кальційвміщуючий компонент – лужний компонент – добавка ПАР». Лужний компонент і добавку – лігносульфонат натрію з рН = 8,25 вводили до складу цементної композиції у сухому стані, а як рідку фазу при гідратації цементів використовували воду.

З метою визначення впливу типу і основності кальційвміщуючого компонента на процеси гідратації та синтез властивостей цементних паст і цементно-піщаних розчинів було досліджено водопотребу цементів і розчинів, терміни тужавлення цементів і кінетики їх твердіння при використанні золи Ладижинської ТЕС, а в якості кальційвміщуючого компонента – портландцементного клінкеру, гранульованого доменного шлаку і суміші клінкеру та шлаку. Склади цементів та результати випробовувань наведено в таблиці 1.

Як видно з результатів досліджень, в межах розглянутих лужних цементних композицій практичний інтерес мають системи з використанням в якості кальційвміщуючого компонента портландцементного клінкеру і суміші клінкеру та шлаку. Це дозволяє отримувати цементи, в яких вміст золи Ладижинської ТЕС складає 60...80 % за масою, а міцнісні характеристики і строки тужавлення наближені до аналогічних показників портландцементу з вмістом портландцементного клінкеру 80 % за масою.

За даними рентгенофазового аналізу (РФА) (рис. 1, а), фазовий склад новоутворень розглянутих лужних цементних композицій на основі золи-винесення після 28-ми діб тверднення в нормальних умовах представлений переважно слабозакристалізованими низькоосновними гідросилікатами кальцію типу CSH (В) ($d = 0,304; 0,276; 0,210; 0,184; 0,181; 0,168$ нм), жисмондіном ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ($d = 0,188; 0,273; 0,274; 0,418$ нм), пектолітом – $\text{NaCa}_2[\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})]$ ($d = 0,290; 0,274; 0,192$ нм) та негідратованими включеннями кварцу ($d = 0,424; 0,334; 0,245; 0,212$ нм) як складової золи-винесення.

Результати РФА підтверджені диференційно-термічним аналізом (ДТА) (рис. 1, б). Так, для низькоосновних гідросилікатів на кривій ДТА відмічено ендоефекти в інтервалі температур $t = 125...210$ °С, $t = 925...940$ °С, а також екзоэффект при $t = 900...910$ °С, які відповідають дегідратації низькоосновних гідросилікатів структури CSH (В) з різним ступенем кристалізації. Про наявність

жисмондіну свідчить подвійний ендоефект в інтервалі температур 125...200 °С, а синтез пектоліту підтверджується наявністю подвійного ендоефекту при $t = 750...800$ °С.

Слід також відмітити на кривих ДТА утворення невеликої кількості гідрогранатних фаз в системах з гранульованим шлаком (ендоефект при 410 °С), а наявність екзоэффекту при $t = 360...390$ °С та ендоефекту при $t = 750...800$ °С свідчать про утворення комплексів лігносульфонату з $\text{Ca}(\text{OH})_2$ та з $[\text{CO}_3]^{2-}$, що також підтверджується відсутністю на кривих РФА та ДТА ефектів, характерних для утворення CaCO_3 .

Таблиця 1

Склад і характеристики лужних цементів на основі золи-винесення

Склад цементу, % за масою					ТНГ, %	Поч. туж., хв	РК В/Ц	Міцність, R_{ct}/R_{zg} , МПа, після тверднення			
клінкер	зола	шлак	Na_2CO_3	ЛСТ				в нормальних умовах, у віці, діб			в умовах ТВО (80 °С)
								2	7	28	
-	60	40	5	1	25,7	75	$\frac{115}{0,34}$	-	$\frac{5,0}{1,0}$	$\frac{17,2}{2,1}$	$\frac{10,6}{1,8}$
10	60	30	5	1	25,5	70	$\frac{112}{0,34}$	$\frac{13,6}{1,9}$	$\frac{25,2}{5,5}$	$\frac{40,0}{6,1}$	$\frac{34,4}{4,3}$
20	80	-	5	1	26,7	80	$\frac{108}{0,31}$	$\frac{10,1}{2,1}$	$\frac{24,9}{3,7}$	$\frac{36,7}{5,2}$	$\frac{32,9}{5,6}$
30	70	-	5	1	26,0	65	$\frac{110}{0,32}$	$\frac{10,3}{2,5}$	$\frac{21,9}{5,6}$	$\frac{41,7}{6,5}$	$\frac{36,0}{7,9}$
ШПЦ Ш/А-400					28,8	65	$\frac{112}{0,4}$	$\frac{17,2}{3,6}$	$\frac{22,1}{5,7}$	$\frac{40,1}{8,2}$	$\frac{36,7}{7,4}$

Для більш повного охоплення можливої сировинної бази та визначення особливостей впливу варіацій складу золи на властивості цементів було проведено дослідження можливості використання паливних зол різних вітчизняних електростанцій (Ладжинської ТЕС, Бурштинської ТЕС, Трипільської ТЕС, Зміївської ТЕС) у складі лужного цементу.

Відмічено, що найвищі показники міцності зафіксовано для лужних цементів на основі паливних зол з найбільшим вмістом кремнезему і глинозему та найменшим вмістом невивпаленого вугілля (Бурштинської і Ладжинської ТЕС). Так, використання золи Ладжинської ТЕС у складі лужних цементів дозволяє отримувати цементи більшої активності у ранньому віці (до 13,6 МПа) і після 28-ми днів тверднення в нормальних умовах (до 41,4 МПа), тоді як найменші

показники міцності (у віці 2 діб – до 8,5 МПа, і після 28 діб тверднення – до 18,5 МПа) було зафіксовано для лужного цементу на основі золи Зміївської ТЕС, яка характеризується найнижчим вмістом оксидів алюмінію і кремнію та найбільшим вмістом невивалених вуглецевих частин.

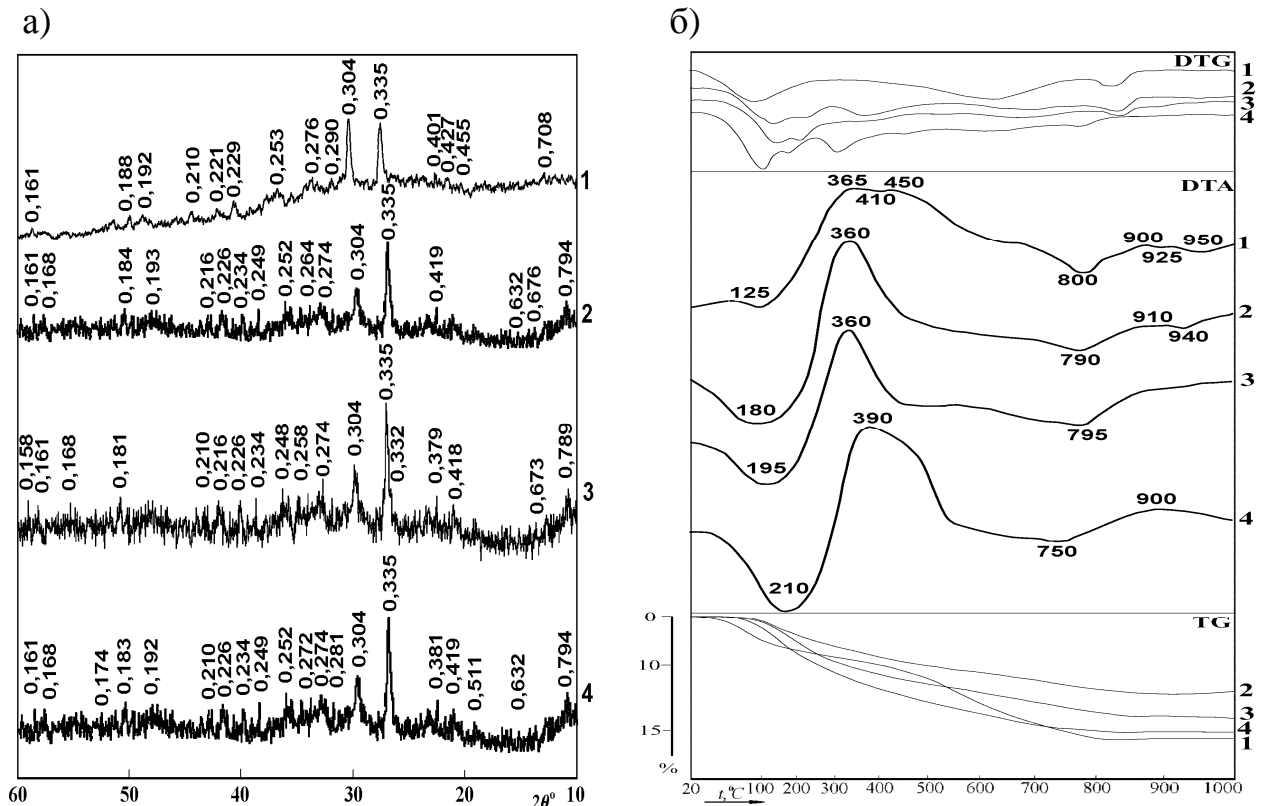


Рис. 1. Результати рентгенографічного (а) та дериватографічного (б) аналізів лужних золовмісних цементів: 1 – 60 % золи – 40 % шлаку – 5 % лужного компонента; 2 – 60 % золи – 30 % шлаку – 10 % клінкеру – 5 % – лужного компонента; 3 – 80 % золи – 20 % клінкеру – 5 % лужного компонента; 4 – 70 % золи – 30 % клінкеру – 5 % лужного компонента

Для визначення впливу лужного компонента на процеси структуроутворення було проведено дослідження заміни кальцинованої соди на метасилікат натрію та їх поєднання в системі «зола – портландцементний клінкер – лужний компонент – добавка ПАР». За даними електронної мікроскопії (рис. 2) встановлено, що використання кальцинованої соди та суміші соди з метасилікатом натрію у складі цементів дозволяє отримувати щільну структуру з явно вираженими кристалічними фазами новоутворень та включеннями кварцу. Такі системи характеризуються високою міцністю та достатньо швидкими темпами нарощування міцності у ранньому віці, тоді як система, у складі якої використовували метасилікат натрію, призводить до формування гелеподібних фаз з вираженою порфіровидною структурою.

За результатами фізико-механічних досліджень відмічено, що найбільш активним лужним компонентом є кальцинована сода, причому оптимальна область її вмісту знаходиться в межах 3...7 % за масою, що дозволяє отримувати цементу з міцністю в межах 39...42 МПа після 28-ми діб тверднення в нормальних умовах.

Визначено можливість управління строками тужавлення і легкоукладальністю розроблених цементів за рахунок зміни водневого показника лігносульфонатів. Показано, що в межах зміни з $\text{pH} = 8,25$ на $\text{pH} = 9,9$ цементи характеризуються подовженням початку тужавлення з 58 до 140 хв, а водоцементне відношення зменшується на 20 %.

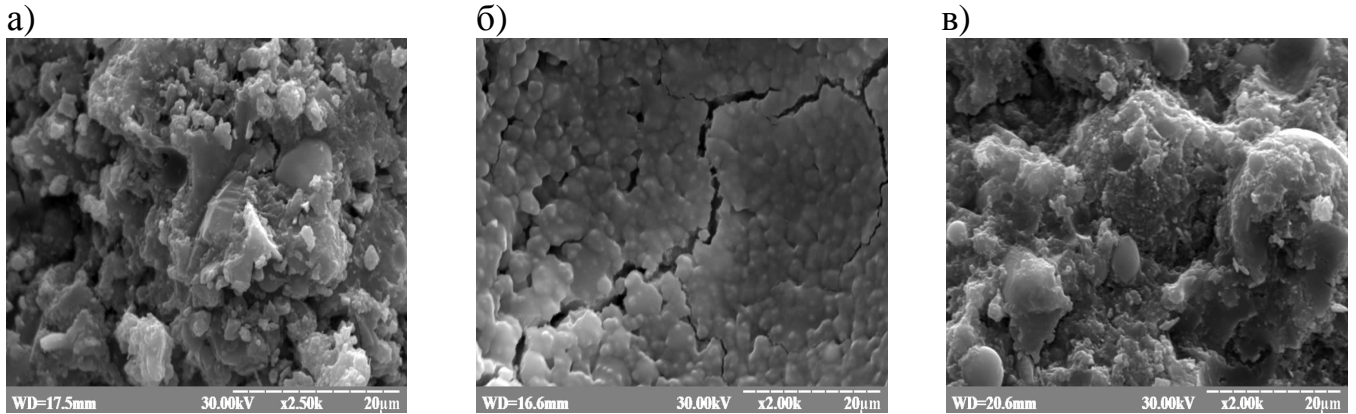


Рис. 2. Фотографії поверхні сколу штучного каменю на основі цементів, що містять лужний компонент, після 28-ми діб тверднення: а – Na_2CO_3 – 5 % за масою; б – $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 8 % за масою; в – Na_2CO_3 (4 %) + $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (6 %)

Як видно з результатів визначення тепловиділення (рис. 3), розглянуті системи характеризуються індукційним періодом процесів структуроутворення протягом 1...3 год і подальшою підвищеною інтенсифікацією розвитку конденсаційно-кристалізаційних процесів через 4...6 год. При використанні лігносульфоната з підвищеним pH індукційний період подовжується, а інтенсивність тепловиділення збільшується.

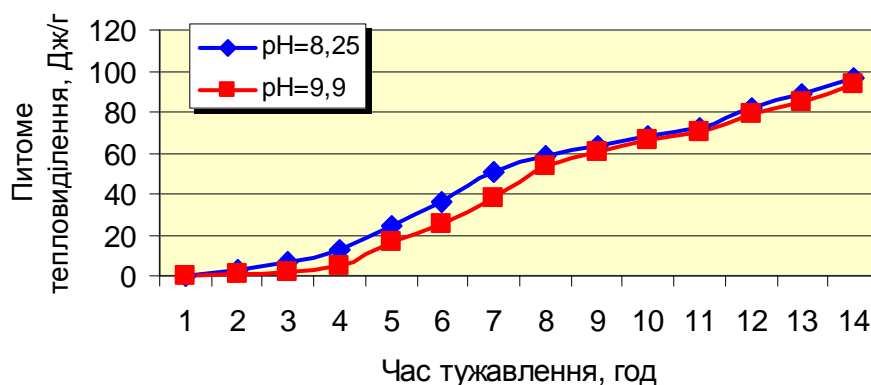


Рис. 3. Зміна питомого тепловиділення в системі «зола – портландцементний клінкер – лужний компонент – добавка ПАР» залежно від величини pH пластифікатора

Для оцінки можливості заміни в цементах добавки клінкеру на портландцемент проведені додаткові дослідження з використанням портландцементу ПЦ І-500.

Показано, що системи, у складі яких використовували портландцемент, характеризуються дещо вищими показниками міцності як в ранні терміни тверднення, так і в більш пізні. При використанні сумісного помелу всіх компонентів показано можливість отримання цементів, які характеризуються міцністю 53,2 МПа (М500) на 28-му добу тверднення в нормальних умовах.

Таким чином, показано можливість композиційної побудови лужних золівмісних цементів з регульованими фізико-механічними і технологічними властивостями.

Подальші дослідження було направлено на оптимізацію складів лужних золівмісних цементів, які відповідають вимогам до цементів загальнобудівельного призначення. Оптимізацію виконували з використанням математичного трифакторного плану побудови експерименту за допомогою програми «*STATISTICA*». Як фактори варіювання було обрано вміст кальцинованої соди 3; 5; 7% за масою, час помелу золи 2,5; 3,0; 3,5 год (при зміні питомої поверхні 6006, 7069 та 8006 см²/г за Блейном відповідно) та вміст пластифікатора 0,5; 0,75; 1,0 % за масою. За результатами проведених досліджень було побудовано діаграми зміни міцності складів цементів у віці 28 діб тверднення в нормальних умовах (рис. 4).

Визначено, що оптимальна область складів цементних композицій відповідає зміні вмісту кальцинованої соди у межах 4...6 % за масою і вмісту пластифікуючої добавки у межах 0,6...0,8 % за масою, при досягненні характеристик питомої поверхні золи за Блейном 7800...8000 см²/г. Такі склади характеризуються зміною міцності при стиску в межах 40...53,2 МПа, початком тужавлення не раніше 45 хв і відповідають вимогам за ДСТУ Б.В. 2.7-181: 2009 до цементів марки М400 та М500.

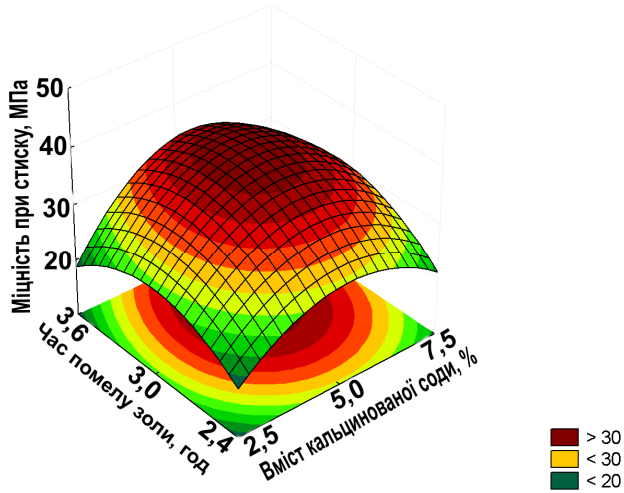
Четвертий розділ присвячено дослідженню роботи оптимізованих складів золівмісних цементів в бетонах та розробці технології їх виготовлення і використання в різних експлуатаційних умовах.

За допомогою методів математичного планування експерименту виконано проектування складів важких бетонів на основі лужних золівмісних цементів. Як фактори варіювання було обрано вміст цементу (300; 350 та 400 кг/м³ бетону) та кількість пластифікуючої добавки ЛСТ (0,75; 1,0; 1,25 % від маси цементу). Водоцементне відношення підбирали для досягнення однакової легкоукладальності суміші (осадка конусу становила 11...14 см). За результатами досліджень було побудовано ізопараметричні діаграми впливу факторів варіювання на міцність при стиску бетонів у часі (рис. 5).

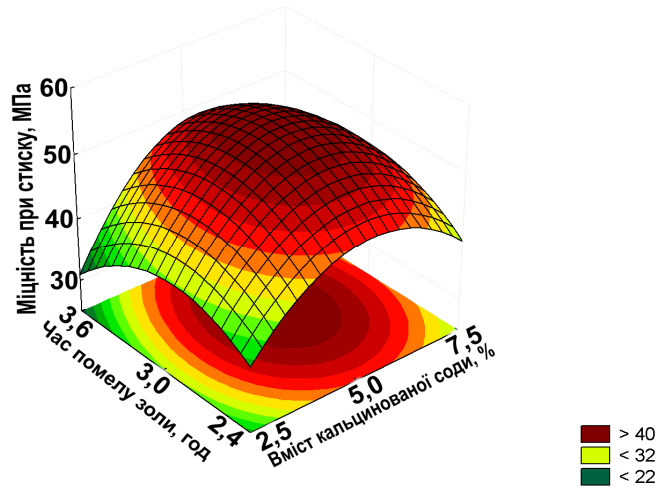
Аналіз побудованих діаграм дозволяє зазначити, що оптимальна область складів бетонів на основі систем «зола – портландцемент – кальцинована сода» та «зола – мелений гранульований доменний шлак – кальцинована сода» знаходиться в межах витрати цементу 350...400 кг/м³ та пластифікатора – 0,75...1,0 % за масою. При цьому рання міцність (у віці 3 діб) сягає максимуму вже при середніх значеннях факторів варіювання (вміст цементу 350 кг/м³ та ЛСТ 1,0 % за масою).

За результатами досліджень було отримано склади товарного бетону, що характеризуються міцністю в межах 33,1...38,4 МПа (клас бетону С25/30) на 28-му добу тверднення в нормальних умовах.

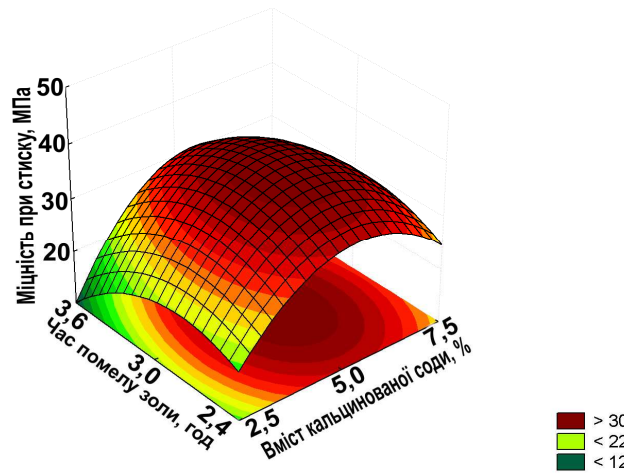
а)



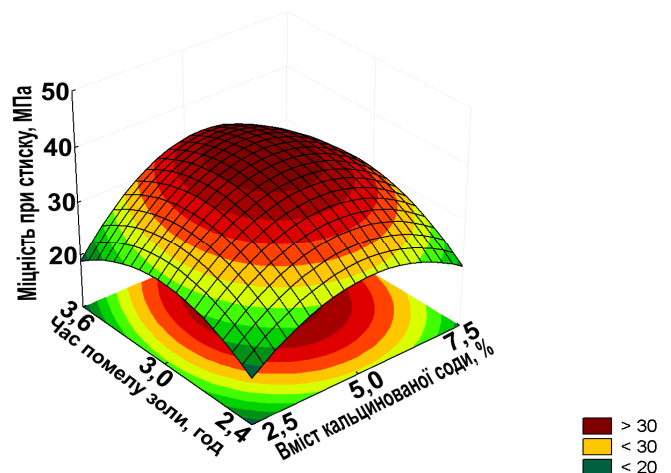
б)



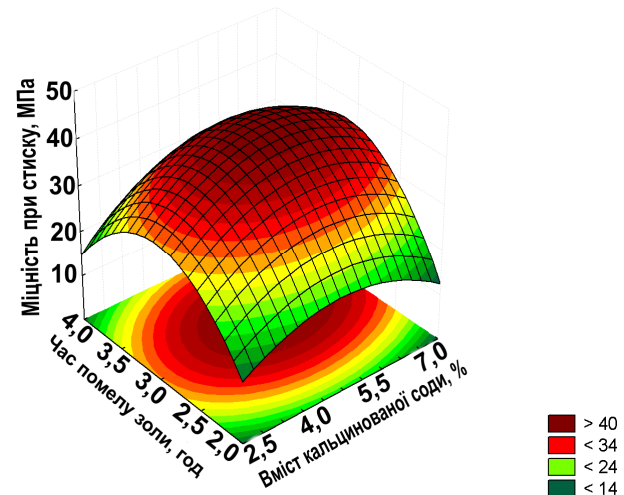
в)



г)



д)



е)

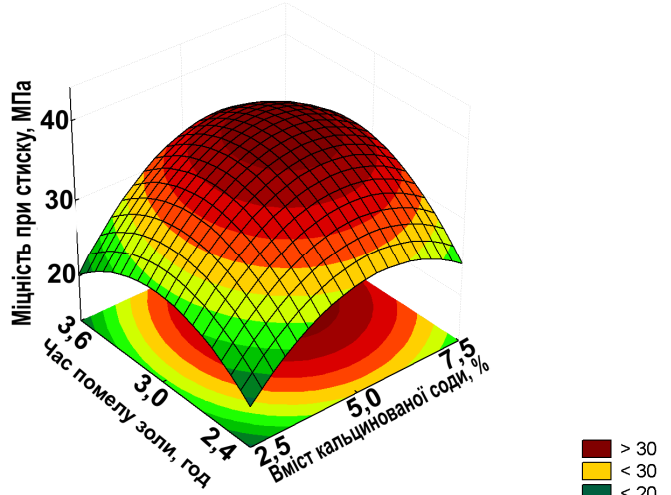


Рис. 4. Ізопараметричні діаграми зміни міцності штучного каменю на основі систем «зола – гранульований доменний шлак – портландцемент – кальцинована сода» (а, б, в) та «зола – портландцемент – кальцинована сода» (г, д, е) залежно від вмісту кальцинованої соди (X_1) та часу помелу (X_2) при вмісті лігносульфату натрію (X_3) 0,5% (а, г), 0,75 % (б, д), 1,0 % за масою (в, е), у віці 28-ми діб тверднення в нормальних умовах

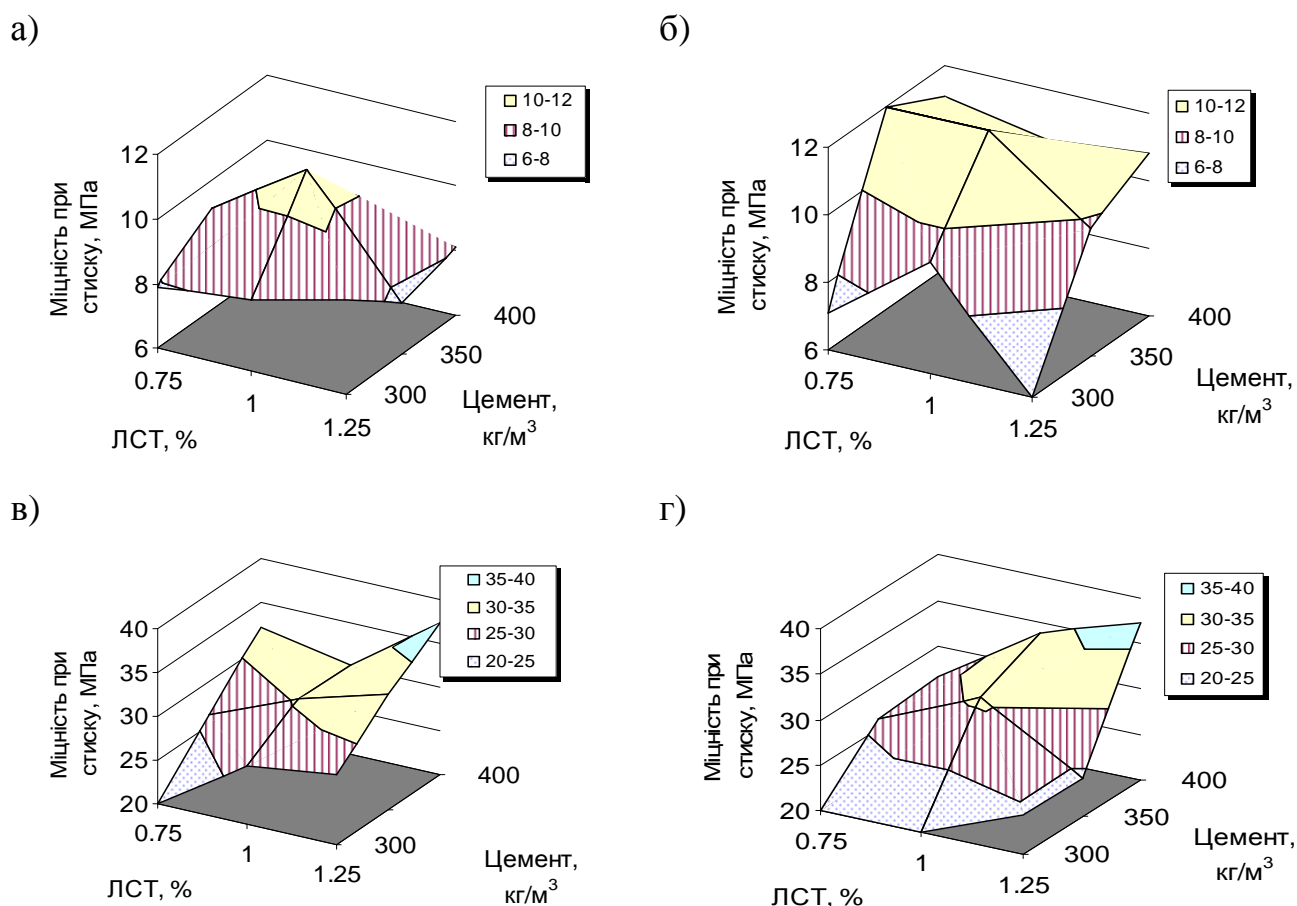


Рис. 5. Ізопараметричні діаграми зміни міцності при стиску бетону на основі систем «зола – портландцемент – кальцинована сода» (а, в) та «зола – мелений гранульований доменний шлак – портландцемент – кальцинована сода» (б, г), у віці 3 діб (а, б) та 28 діб тверднення (в, г)

Досліджено тепловиділення лужних золовмісних цементів при зміні виду кальційвміщуючих компонентів, виду золи та лужного компонента. Визначено ряд залежності зміни екзотермії від складу цементу: «зола – мелений гранульований шлак – лужний компонент – добавка ПАР» ($Q = 185$ Дж/г) < «зола – мелений гранульований доменний шлак – портландцемент – лужний компонент – добавка ПАР» ($Q = 202$ Дж/г) < «зола – портландцемент – лужний компонент – добавка ПАР» ($Q = 320$ Дж/г), рекомендовано технологічні методи догляду за бетоном при твердненні в умовах різних температур (+5...+30 °С).

Розроблено нові технологічні методи догляду за бетоном шляхом використання добавок гідрофобізуючої (стеарат кальцію) та редиспергуючої («Neolith P 6000») дії в кількості 0,25 % за масою, які дозволили уникнути укривання або зволоження поверхні виробів на основі розроблених бетонів, що тверднуть при різних температурах.

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. При використанні лужного пуцоланового цементу («зола – портландцемент – лужний

компонент – добавка ПАР») забезпечується найвища міцність бетону при змінній температурі протягом місяця ($t = +5\text{ }^{\circ}\text{C} \dots 20 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$), при цьому міцність бетону на 28-му добу тверднення становить 31,8 МПа, а використання лужного композиційного цементу («зола – мелений гранульований доменний шлак – лужний компонент – добавка ПАР») є оптимальним при бетонуванні в умовах підвищених температур ($t = +30\text{ }^{\circ}\text{C}$), міцність на 28-му добу тверднення – 32,6 МПа.

Для теоретичного обґрунтування особливостей формування структури бетону і оцінки масопереносу та міграції Na_2O всередині матеріалу було проведено зондовий аналіз складу штучного каменю в різні терміни тверднення за різних температурно-вологісних умов як з використанням плівкоутворюючих добавок, так і без добавок (рис. 6).

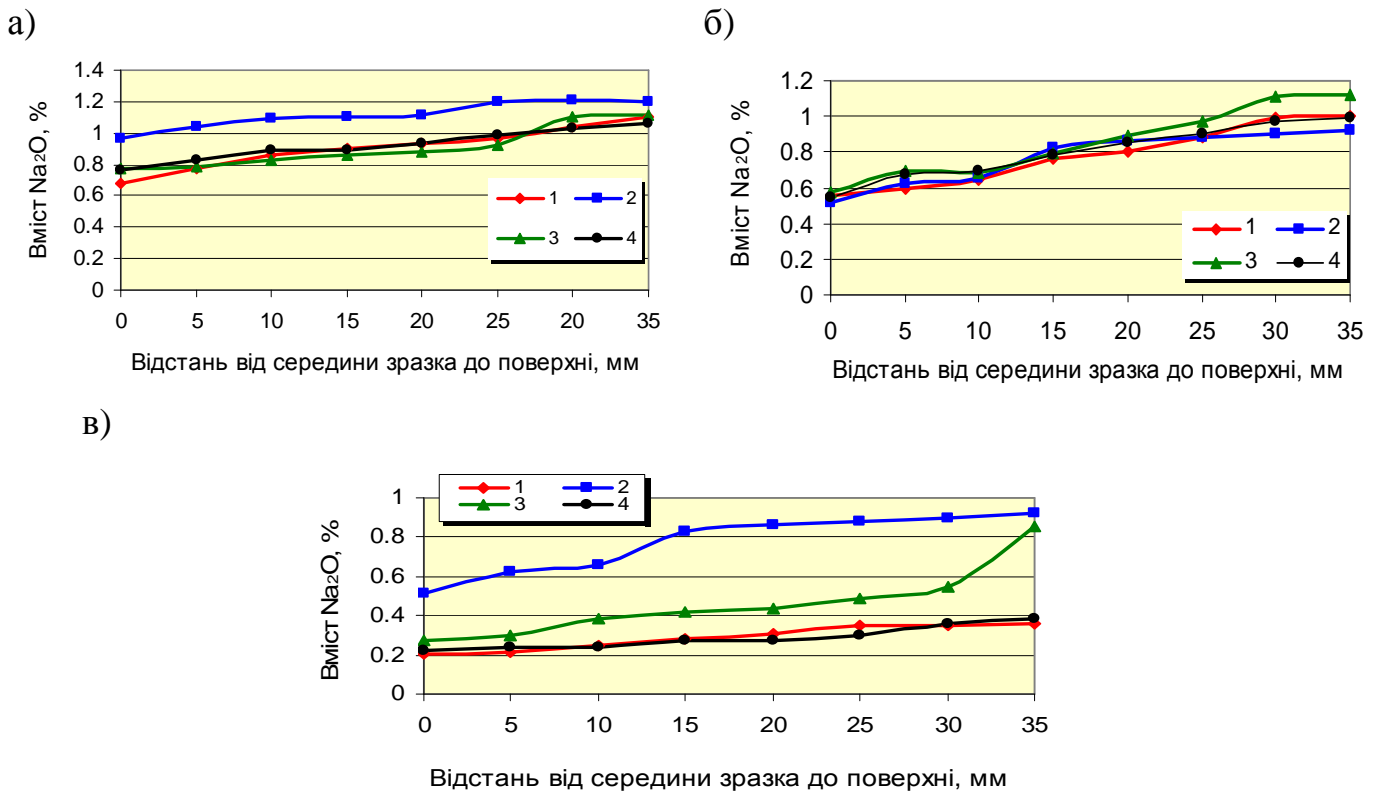


Рис. 6. Діаграми масопереносу Na_2O в бетоні після твердіння протягом: а – 3 діб, б – 7 діб, в – 28 діб; системи 1 – «зола – шлак – портландцемент – лужний компонент – добавка ПАР – стеарат кальцію», 2 – «зола – портландцемент – лужний компонент – добавка ПАР», 3 – «зола – шлак – портландцемент – лужний компонент – добавка ПАР», 4 – «зола – шлак – портландцемент – лужний компонент – добавка ПАР – Neolith»

Аналізуючи отримані дані (рис. 6) розподілу щодо Na_2O всередині бетону варто відзначити, що добавки забезпечують зв'язування лужних іонів в об'ємі структури, тим самим впливаючи на інтенсивність процесів структуроутворення і формування кінцевих властивостей матеріалу. Так, на 28-му добу тверднення концентрація Na_2O всередині матеріалу, який містить добавки, є значно нижчою, а також розподіленою більш рівномірно, ніж у бетоні без добавок.

Вивчено корозійну стійкість лужних золівмісних цементів у агресивних середовищах, представлених розчинами сульфату натрію, сульфату магнію та морської солі. Отримані значення корозійної стійкості лужних золівмісних цементів ($K_c = 0,74 \dots 1,45$) перевищують показники корозійної стійкості шлакопортландцементу ($K_c = 0,7 \dots 1,05$).

У п'ятому розділі наведено результати дослідно-промислового впровадження 15 тонн лужного пуцоланового цементу та бетону на його основі, що був використаний при випуску 200 штук блоків ZAA345 PGB-1 (противаги для ліфтів) на підприємстві ТОВ «АЛІТ-БУД».

Розроблено технологічні схеми виготовлення лужних золівмісних цементів, які передбачають або сумісний помел всіх складових, або змішування всіх мелених компонентів у змішувачі для виготовлення сухих будівельних сумішей.

Проведено дослідження характеристик лужного пуцоланового цементу, що свідчать про ефективність заміни шлакопортландцементу на розроблені лужні золівмісні цемента. Економічна ефективність випуску 1 тонни цементу становить 242,92 грн, що досягається за рахунок зниження собівартості вихідних компонентів та підвищення термінів експлуатації виробів на його основі. Економічний ефект від заміни портландцементу у складі бетону на лужний пуцолановий цемент становить 60,15 грн на 1 м^3 бетону.

Результати роботи використані при розробці проекту ДСТУ-Н Б А. 1.1 – 201... «Настанова з виготовлення та застосування лужних цементів, бетонів та конструкцій, в тому числі монолітних».

ВИСНОВКИ

1. Теоретично обґрунтовано і експериментально підтверджено можливість отримання лужних золівмісних цементів за рахунок оптимізації складових у системі «зола – кальційвміщуючий компонент – лужний компонент – добавка ПАР» і технології їх використання в бетонах, які впливають на швидкість протікання процесів структуроутворення і формування властивостей штучного каменю.
2. Визначено особливості процесів структуроутворення лужних золівмісних цементних композицій в системі «кальційвміщуючий компонент – зола – лужний компонент – добавка ПАР». Показано, що при введенні кальцінованої соди і лігносульфонату натрію в цемент у сухому стані внаслідок поступового їх розчинення утворюються аніонактивні комплекси лігносульфонату з $[\text{CO}_3]^{2-}$, які уповільнюють підвищення концентрації Na_2O у водному розчині, що подовжує індукційний період процесів гідратації і тверднення і дозволяє при введенні в цемент активних кальційвміщуючих добавок керувати швидкістю процесів структуроутворення в напрямку уповільнення початку тужавлення і підвищення міцності на ранніх етапах тверднення (2...7 діб).
3. Оптимізовано склади лужних золівмісних цементів і визначено, що шляхом варіювання типом кальційвміщуючої складової (гранульований доменний шлак, портландцементний клінкер, портландцемент, комплексний склад: шлак + клінкер чи портландцемент) і її вмістом в межах 10...30 % за масою, варіювання

лужного компонента (кальцинована сода, метасилікат натрію та їх суміш) в межах 4...8 % за масою і лігносульфоната натрію в межах 0,5...1,0 % за масою, золівмісні цементы при замішуванні водою характеризуються початком тужавлення 60...120 хв, кінцем – 2...6 год, відсутністю хибного тужавлення, міцністю в стандартних розчинах після 2 доби тверднення в нормальних умовах 10...15 МПа, після 28-ми діб – 39,6...53,2 МПа.

4. Показано ефективність управління строками тужавлення і легкоукладальністю розроблених цементів і бетонів за рахунок використання лігносульфонатів з різними водневими показниками і визначено, що в межах зміни їх рН = 8,25; 9,9 має місце уповільнення строків початку тужавлення на 16 – 20 % і пониження водопотреби до 20 %.
5. Визначено тепловиділення розроблених цементів та бетонів при гідратації та твердненні і встановлено закономірності залежності екзотермії від складу цементу в ряду: «зола – гранульований доменний шлак – лужний компонент – добавка ПАР» < «зола – гранульований доменний шлак – портландцемент – лужний компонент – добавка ПАР» < «зола – портландцемент – лужний компонент – добавка ПАР», що дозволило рекомендувати технологічні методи догляду за бетонами при твердненні в умовах різних температур (+5...+30 °С).
6. Визначено особливості формування структури і властивостей бетону в різних температурно-вологісних умовах та показано, що для гальмування процесів масопереносу лужних іонів внаслідок градієнтів температур і вологості ефективним є введення до складу бетону добавок гідрофобізуючої (полігідросилоксани, стеарати) та редиспергуючої плівкоутворюючої («Neolith P 6000») дії, що забезпечує фіксацію лужних іонів в об'ємі структури бетону до зв'язування їх в нерозчинні фази. Це дозволило розробити технологію виготовлення бетонів залежно від умов їх тверднення.
7. Вивчено основні і спеціальні властивості бетонів в межах зміни їх легкоукладальності П1...П5 і життєздатності 1,5...2 год. Показано, що бетони відносяться до низькоекзотермічних ($Q = 185...320$ Дж/г) з характеристиками класів за міцністю С12/15...С25/30, характеризуються високою корозійною стійкістю в морській воді ($K_c = 0,95...1,39$), розчинах Na_2SO_4 концентрацій 5 % та 10 % ($K_c = 1...1,45$) та розчинах $MgSO_4$ з концентрацією 2 % та 4 % ($K_c = 0,74...1,18$), а за показниками морозостійкості не поступаються портландцементним бетонам аналогічних класів. Отримані показники забезпечуються коригуванням основності в'язуючої системи, синтезом в мікроструктурі низькоосновних гідросилікатів і лужних гідроалюмосилікатних сполук з високою щільністю і низькою пористістю макроструктури бетону, яка не перевищує 4 %.
8. Проведено дослідно-промислове виготовлення лужного пуцоланового цементу і впровадження технології його використання в бетонах. Економічний ефект від заміни шлакопортландцементу на лужний пуцолановий цемент складає 242,92 грн за 1 тону продукції, що досягається за рахунок зниження собівартості вихідних компонентів, а при використанні в бетоні економічний ефект складає 60,15 грн на 1 м³ бетону.

ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ ДИСЕРТАЦІЇ ВИКЛАДЕНО У ПРАЦЯХ:

1. Ковальчук О.Ю. Дослідження тепловиділення лужних цементів на основі паливних зол / О.Ю. Ковальчук, В.В. Грабовчак // Будівельні матеріали, виробництва та санітарна техніка. Науково-технічний збірник. – Товариство «Знання» України. – К.: 2012. - № 46. – С. 29 – 34.
2. Ковальчук О.Ю. Проектування складу та дослідження властивостей лужних бетонів на основі паливних зол / О.Ю. Ковальчук, В.П. Омельчук, В.В. Грабовчак // Будівельні матеріали, виробництва та санітарна техніка. Науково-технічний збірник. – Товариство «Знання» України. – К.: 2012. - № 43. – С. 69 – 72.
3. Ковальчук О.Ю. Дослідження можливості контролю і регулювання усадочних деформацій лужних композиційних цементів / О.Ю. Ковальчук, В.В. Грабовчак // Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури. – Одеса, 2011. – Вип. 43. – С. 186 – 191.
4. Грабовчак В.В. Ефективність використання зололужних цементів при проектуванні складу бетону з покращеними технологічними і експлуатаційними властивостями / В.В. Грабовчак // Будівельні матеріали, виробництва та санітарна техніка. Науково-технічний збірник. – Товариство «Знання» України. – К.: 2011. - № 39. – С. 28 – 34.
5. Кривенко П.В. Вивчення корозійної стійкості лужних цементів на основі паливних зол / П.В. Кривенко, В.В. Грабовчак, В.М. Калінченко // Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди. – Вип. 21. – Рівне, 2011. – С. 38 – 43.
6. Ковальчук О.Ю. Бетони загальнобудівельного призначення на основі зололужного цементу / О.Ю. Ковальчук, В.В. Грабовчак, М.О. Попович // Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури. – Одеса, 2010. – Вип. 39. – С. 365 – 370.
7. Ковальчук Г.Ю. Виробництво лужних цементів на основі механо-хімічно активованих паливних зол / Г.Ю. Ковальчук, О.Ю. Ковальчук, В.В. Грабовчак // збірник наукових праць ВАТ «УкрНДІ Вогнетривів ім. А.С. Бережного». – Харків: «Каравелла», 2010. - №110. – С. 537-542.
8. Ковальчук Г.Ю. Дослідження впливу походження золи на властивості лужних цементів / Г.Ю. Ковальчук, О.Ю. Ковальчук, В.В. Грабовчак // Будівельні матеріали, виробництва та санітарна техніка. Науково-технічний збірник – 2010. - Вип. 37. - С. 100 – 102.
9. Бетони загальнобудівельного призначення на основі лужного пуцоланового цементу / О.Ю. Ковальчук, Г.Ю. Ковальчук, О.М. Петропавловський, В.В. Грабовчак / Будівельні матеріали, виробництва та санітарна техніка. Науково-технічний збірник. –К.: 2009. - Вип. 34. – С. 26 – 30.
10. Ковальчук Г.Ю. Вивчення властивостей паливних зол та матеріалів на їх основі / Г.Ю. Ковальчук, О.Ю. Ковальчук, В.В. Грабовчак // Вісник Одеської державної академії будівництва і архітектури. – Одеса «Місто Майстрів», 2009. – Вип. 35. – С. 182 – 186.
11. Грабовчак В.В. Використання зололужних цементів для пластифікації бетонних сумішей / В.В. Грабовчак // Экология и промышленность. Ежеквартальный

- научно-производственный журнал. – УкрГНТЦ «Энергосталь». – Харьков, 2012. - №1 (30). – С. 51 – 53.
12. Grabovchak V. High Corrosion Resistant Ash Alkali Activated Cements / V. Grabovchak // Internationale Baustofftagung: Weimar, 12-15 sept. 2012. – 2012. – Tagungsbericht. – Bd. 1. – P. 1-0772-10779.
 13. Грабовчак В.В. Лужні золівмісні цементи та бетони на їх основі / В.В. Грабовчак, М.О. Попович // Збірник тез студентських доповідей 73-ї науково-практичної конференції 3-7 квітня 2012 року, м. Київ. – С. 85.
 14. Alkaline Fly-Ash Cements and concretes: influence of care on early stage of hardening / P.V Krivenko., G.Y. Kovalchuk, O.Y. Kovalchuk, V.V. Grabovchak // Non-Traditional Cement & Concrete IV. – Brno June 27-30, 2011. – P. 286-291.
 15. Грабовчак В.В. Дослідження технологічних та експлуатаційних властивостей важких бетонів на основі зололужних цементів / В.В. Грабовчак, В.М. Калінченко, О.М. Попович // Збірник тез студентських доповідей 72-ї науково-практичної конференції. Частина 1. 22-25 березня 2011 року, м. Київ. – С. 176.
 16. Грабовчак В.В. Дослідження технології регулювання усадки лужних композиційних цементів / В.В. Грабовчак // Наукова конференція молодих вчених, аспірантів і студентів. Частина 2. Тези доповідей 1-3 листопада 2011р, КНУБА. – Київ, 2011. – С. 7.
 17. Ковальчук О.Ю. Дослідження впливу температурних умов тверднення на властивості зололужних цементів і бетонів на їх основі / О.Ю. Ковальчук, В.В. Грабовчак // Наукова конференція молодих вчених, аспірантів і студентів. Частина 2. Тези доповідей 16-18 листопада 2010 року, КНУБА, м. Київ. – С. 6–7.
 18. Ковальчук Г.Ю. Виробництво лужних цементів на основі механо-хімічно активованих паливних зол / Г.Ю. Ковальчук, О.Ю. Ковальчук, В.В. Грабовчак // Международная научно-техническая конференция «Физико-химические проблемы в технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» Тезы докладов 20-23 сентября. – Харьков, «Каравела», 2010. – С. 156-157.
 19. Ковальчук О.Ю. Однокомпонентні лужні цементи на основі паливних зол / О.Ю. Ковальчук, В.В. Грабовчак // Наукова конференція молодих вчених, аспірантів і студентів. Частина 2. Тези доповідей 3-5 листопада 2009 р., КНУБА. – Київ, 2009. – С. 70.

АНОТАЦІЯ

Грабовчак В.В. Лужні золівмісні цементи та бетони на їх основі. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.23.05 – будівельні матеріали та виробництво. – Київський національний університет будівництва і архітектури Міністерства освіти і науки України. – Київ, 2013.

Дисертаційна робота присвячена питанням розробки лужних золівмісних цементів за рахунок оптимізації складових в системі «зола – кальційвміщуючий

компонент – лужний компонент – добавка ПАР» і технології їх використання в бетонах. Визначено особливості впливу кальційвміщуючих добавок різної основності на швидкість протікання процесів структуроутворення лужних золовмісних цементів та встановлено інтервали співвідношення золи, кальційвміщуючих добавок, лужних компонентів і пластифікатора, в межах яких досягаються найкращі показники набору міцності штучного каменю.

Оптимізовано склади лужних золовмісних цементів, які характеризуються міцністю на 28-му добу тверднення в нормальних умовах у межах 39,6...53,2 МПа, початком тужавлення 60...120 хв, кінцем – 2...6 год.

Отримано склади бетонів на основі лужних золовмісних цементів класів С12/15...С25/30, які характеризуються міцністю на 28 добу тверднення в межах 19,5...38,4 МПа.

Визначено тепловиділення розроблених цементів і бетонів при гідратації та твердненні, встановлено закономірності залежності екзотермії від складу цементу та в ряду : «зола – гранульований доменний шлак – лужний компонент» ($Q = 185$ Дж/г) < «зола – гранульований доменний шлак – портландцемент – лужний компонент» ($Q = 202$ Дж/г) < «зола – портландцемент – лужний компонент» ($Q = 320$ Дж/г). Розроблено технологію виготовлення бетонів у різних температурно-вологісних умовах, за рахунок введення до складу бетону гідрофобізуючих (стеарати) та редиспергуючих плівкоутворюючих («Neolith P 6000») добавок, які сповільнюють процеси масопереносу лужних іонів в об'ємі структури бетону до зв'язування їх у нерозчинні фази.

Ключові слова: зола, лужні цементы, кальційвміщуючі компоненти, плівкоутворюючі добавки, температурно-вологісні умови тверднення.

АННОТАЦИЯ

Грабовчак В.В. Щелочные золосодержащие цементы и бетоны на их основе. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.23.05 – строительные материалы и изделия. – Киевский национальный университет строительства и архитектуры Министерства образования и науки Украины. – Киев, 2013.

Диссертация посвящена вопросам разработки щелочных золосодержащих цементов за счет оптимизации составляющих в системе "зола – кальцийсодержащий компонент – щелочной компонент – добавка ПАР" и технологии их использования в бетонах. Определены особенности влияния кальцийсодержащих добавок различной основности на скорость и направленность протекания процессов структурообразования щелочных золосодержащих цементов в присутствии кальцинированной соды и пластификатора и установлено интервалы соотношения зола, кальцийсодержащих добавок, щелочных компонентов и лигносульфоната натрия, в пределах которых достигаются наилучшие показатели набора прочности цементного камня. Экспериментально показана возможность получения щелочных золосодержащих цементов на различных золах и установлено, что чем выше содержание ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$), тем выше прочность. Оптимизированы составы щелочных

золосодержащих цементов, которые характеризуются активностью 39,6...53,2 МПа, началом схватывания 60...120 мин, концом – 2...6 час.

Получены составы бетонов на основе щелочных золосодержащих цементов классов С12/15...С25/30, которые имеют прочность на 28 суток твердения в пределах 19,5...38,4 МПа.

Исследована коррозионная стойкость золосодержащих цементов и показано, что цементы характеризуются высоким коэффициентом коррозионной стойкости в морской воде ($K_c = 0,95...1,39$), растворах Na_2SO_4 концентраций 5 % и 10 % ($K_c = 1...1,45$) и растворах $MgSO_4$ концентраций 2 % и 4 % ($K_c = 0,74...1,18$). Определено тепловыделение разработанных цементов и бетонов при гидратации и твердении, а также разработаны модели зависимости состава цемента и его экзотермии, в ряду: «зола – гранулированный доменный шлак – щелочной компонент» ($Q = 185$ Дж/г) < «зола – гранулированный доменный шлак – портландцемент - щелочной компонент» ($Q = 202$ Дж/г) < «зола – портландцемент – щелочной компонент» ($Q = 320$ Дж/г). Разработана технология изготовления бетонов в различных температурно-влажностных условиях, за счет введения в состав бетона гидрофобизирующих (стеараты) и редиспергирующих пленкообразующих («Neolith P 6000») добавок, которые задерживают процессы массопереноса щелочных ионов в объеме структуры бетона до связывания их в нерастворимые фазы.

Проведен опытно-промышленный выпуск щелочного пуццоланового цемента и внедрение технологии его использования в бетонах. Экономическая эффективность от замены шлакопортландцемента на щелочной пуццолановый цемент составляет 242,92 грн за 1 тонну продукции и достигается за счет снижения себестоимости исходных компонентов, а при использовании в бетоне экономический эффект составляет 60,15 грн на 1 м³ бетона.

Результаты работы использованы при разработке проекта ДСТУ Н.Б. 1.1. - 201... "Руководство по изготовлению и применению щелочных цементов, бетонов и конструкций, в том числе монолитных".

Ключевые слова: зола-унос, щелочные цементы, кальцийсодержащие компоненты, пленкообразующие добавки, температурно-влажностные условия твердения.

ANNOTATION

Grabovchak V.V. Alkali activated fly ash containing cements and concretes on their basis. – Manuscript.

Dissertation research for obtaining a scientific degree of candidate of technical sciences in speciality 05.23.05 – building materials and articles. – Kyiv National University of Construction and Architecture, Ministry of Education and Science of Ukraine, Kyiv, 2013.

A dissertation research is dedicated to the questions of development of alkali activated fly ash containing cements by optimization of components in system «fly ash – calcium containing component – alkaline component – admixture of surface active agent» and technology of their use in concretes. It were determined peculiarities of influence of

calcium containing components with different basicity on speed of structure formation processes of alkali activated fly ash containing cements and were set ranges of correlations between fly ash, calcium-containing components, alkaline components and plasticizer, which make it possible to achieve best characteristics of strength gain of artificial stone.

It were optimized compositions of alkali activated fly ash containing cements which are characterized by compressive strength on 28 days of hardening in normal conditions within the ranges 39,6...53,2 MPa, initial setting-times 60...120 min, final – 2...6 hrs.

Compositions of concretes based on alkali activated fly ash containing cements with classes C12/15...C25/30 were developed, which are characterized by compressive strength on 28 day of hardening within the ranges 19,5...38,4 MPa.

Heat emission of designed cements and concretes was determined during hydration and hardening processes; models of relation between cement composition and their heat emission were developed and were set the range of this relation «fly ash – granulated blast furnace slag – alkaline component» ($Q = 185 \text{ J/g}$) < «fly ash – granulated blast furnace slag – OPC – alkaline component» ($Q = 202 \text{ J/g}$) < «fly ash – OPC – alkaline component» ($Q = 320 \text{ J/g}$). Technology of manufacture of concretes in different thermal-moisture conditions of hardening was developed by adding into the concrete composition hydrophobic (stearate) and redispersible («Neolith P 6000») admixtures, which slowing down processes of mass transfer of alkaline ions in concrete structure volume until their bonding into non-soluble compositions.

Key words: fly ash, alkali activated cements, calcium containing components, film-forming admixtures, thermal-moisture conditions of hardening.