

Технологія і організація виробництва

УДК 691.32

А.В. Голубничий к.т.н доц. КНУБА

ЦЕМЕНТИ З ЗАЛІЗОВМІСНИМИ ШЛАКАМИ ДЛЯ МОНОЛІТНИХ ЗАЛІЗОБЕТОННИХ КОНСТРУКЦІЙ ВИСОКОГІР'Я КАРПАТ

*АНОТАЦІЯ. Наведені результати досліджень цементів з залізовмісними кольоровими шлаками.
Ключові слова: цементи, кольорові шлаки.*

*АНОТАЦІЯ. Приведены результаты исследований цементов с железосодержащими цветными
шлаками.*

Ключевые слова: цементы, цветные шлаки.

*SUMMARY. The results of researches of cement with the iron by containing a color slag is resulted.
Key words. cement, color slag.*

Вступ. Спорудження монолітних залізобетонних конструкцій у високогір'ї Карпат відбувається у інших умовах, ніж на рівнині. Так якщо на відмітках +200м і нижче температура навколишнього середовища у зимовий період коливається у межах $-5...-10^{\circ}\text{C}$, а швидкість вітру – 5...10м/с, то на відмітках +1000 м і вище ці показники відповідно змінюються у межах $-10...-15^{\circ}\text{C}$ і нижче, 10...15 м/с і більше. Також відрізняється відносна вологість повітря. Відмінності у параметрах навколишнього середовища на рівнині і високогір'ї спостерігаються і у літній період. Це призводить до того, що швидкість зростання міцності бетону монолітних залізобетонних конструкцій, а особливо колон, фундаментних плит і плит перекриття, що споруджуються в умовах високогір'я суттєво нижче, ніж на рівнині. Це обумовлює необхідність проведення спеціальних робіт по інтенсифікації твердіння бетону безпосередньо на будівельному майданчику (електричний прогрів, спорудження тепляків) [1], застосування вихідних складових бетонів, у тому числі цементів, нормованих складів.

Прогнозування властивостей цементів розглянуто у багатьох наукових роботах. З цією метою використовували штучно-синтезовані клінкерні мінерали [2, 3]. Але при цьому спостерігались значні розбіжності між фактичними величинами показників властивостей цементів і такими, що отримані розрахунковим шляхом із використанням даних іспитів цих мінералів [4].

У зв'язку з чим проблема прогнозування властивостей цементів залишається актуальною.

Метою роботи є розробка складів цементів із застосуванням залізовмісних шлаків для монолітних залізобетонних конструкцій, які споруджуються в умовах високогір'я Карпат.

Головним завданням цієї роботи є встановлення діючих величин показників властивостей клінкерних мінералів з метою розробки складів цементів з застосуванням залізовмісних речовин для монолітних конструкцій високогір'я Карпат.

Дослідження виконані по стандартним методикам.

Хімічний склад застосованих при проведенні досліджень кольорових шлаків наведено у табл.1, а мінеральний склад портландцементних клінкерів – табл.2.

Величини показників властивостей мінералів промислових клінкерів і цементів визначені при їх питомій поверхні – 300 м²/кг. Закономірності змін властивостей цементів з портландцементним клінкером і кольоровими шлаками визначали при змінах у них вмісту останніх у межах 0...50 мас.%.

Виклад основного матеріалу. Першим етапом цих досліджень було визначення величин показників властивостей мінералів промислових клінкерів. Мінеральний склад останніх наведено у табл.2.

Необхідно відмітити, що портландцементний клінкер являє собою складну багатофазну



систему, виділити із якої окремі складові дуже важко. Тому для прогнозування його властивостей застосовують штучно синтезовані мінерали [2]. Але при цьому спостерігається значні розбіжності між фактичними величинами показників властивостей портландцементів без добавок і такими, що отримані розрахунковим шляхом із використанням даних іспитів штучно синтезованих моно мінералів клінкеру.

Величини показників властивостей мінералів промислових клінкерів визначені розрахунково-експериментальним шляхом з використанням результатів іспитів клінкерів обортових печей однакового типорозміру (5x185м) з добавкою 5% гіпсового каменю.

Таблиця 1

Таблиця 2

хімічний склад кольорових шлаків

№ п/п	Вид шлаків	Вміст основних оксидів, мас. %				
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO
1	Побужський	51.95	6.65	11.60	22.85	6.55
2	Северонікелю	41.05	7.65	25.60	15.35	7.95
3	Константинівський	29.95	8.25	31.80	13.85	8.10

Примітка: вміст Fe₂O₃, мас. %: 0.90 (шлак №2), 1.65 (шлак №3)

Мінеральний склад клінкерів

№ п/п	Вид клінкеру	Мінеральний склад, мас. %			
		C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
1	Амвросіївський	57.00	25.00	4.40	11.06
2	Кам'янець-Подільський	58.00	17.00	8.20	13.00
3	Балаклійський	66.00	14.00	5.81	12.39
4	Ольшанський	58.85	17.68	6.41	13.69

Близькість хімічних складів сировинних компонентів і їх структур, однотипність технологічних схем переробки дають підставу припускати, що відмінності величин показників властивостей портландцементів однакової дисперсності на таких клінкерах будуть обумовлені у прямо пропорційній залежності тільки різницею у кількісному вмісті C₃S, C₂S, C₃A і C₄AF у останніх.

Розрахунково-експериментальні величини показників властивостей (міцність при згині і стиску після 3-х і 28 діб твердіння у нормальних умовах і тепло-вологої обробки по режиму 3+6+2 з температурою ізотермічного прогріву 353±5 К, нормальної густини цементного тіста, строків тужавлення, водопотреби стандартних цементно-піщаних розчинів) встановлені внаслідок вирішення 10 систем із 4-х лінійних рівнянь у кожній. Останні вміщували у якості незалежних перемінних розрахунково-експериментальні величини відповідних показників властивостей, а у якості функції – величини аналогічних показників властивостей портландцементів без добавок, які визначені по стандартним методикам. Так наприклад, система рівнянь для визначення розрахунково-експериментальних величин початку тужавлення цементного тіста кожного із промислових клінкерних мінералів має наступний вигляд:

$$57.00C_3S + 25.00C_2S + 4.40C_3A + 11.06C_4AF = 180$$

$$66.00C_3S + 14.00C_2S + 5.81C_3A + 12.39C_4AF = 175$$

$$58.00C_3S + 17.00C_2S + 8.20C_3A + 13.00C_4AF = 165$$

$$58.85C_3S + 17.68C_2S + 6.41C_3A + 13.68C_4AF = 170$$

Отримані дані свідчать про те, що на прискорення строків тужавлення, підвищення нормальної густини цементного тіста і водопотреби стандартних цементно-піщаних розчинів мінерали промислових клінкерів впливають у такій послідовності: C₃A > C₄AF > C₃S > C₂S (табл. 4).

По впливу на підвищення міцності цементного каменю при стиску після його твердіння в нормальних умовах на протязі 3-х і 28 діб мінерали промислових клінкерів розташовуються у такій послідовності: C₃S > C₃A > C₄AF > C₂S, а після ТВО: C₃S > C₂S > C₄AF > C₃A. У цементного каменю на алюмінатах і алюмоферитах кальцію, після його твердіння в умовах ТВО, міцність як при стиску, так і при згині нижче, ніж після його

твердіння на протязі 3-х діб у нормальних умовах. Штучно синтезовані мінерали підвищують міцність цементного каменю при стиску, після твердіння у нормальних умовах на протязі 28 діб, у такій послідовності: $C_3S > C_4AF > C_2S > C_3A$. Причому міцність каменю на штучно синтезованих мінералах менша, ніж на промислових, а на штучному C_3A - зовсім незначна [2].

Порівняння розрахунково експериментальних величин міцності цементного каменю при стиску із мінералів промислових клінкерів і гіпсу з такими із штучно синтезованих мінералів свідчать про вищу гідратаційну активність перших.

Це пояснюється легуючим впливом на мінералоутворення при випалюванні промислових клінкерів оксидів магнію й інших елементів, а також відмінностями у способах приготування і випалювання сировинних сумішей у промислових умовах і при синтезі штучних мінералів.

Таблиця 3
Фізико-механічні властивості
портландцементів на промислових клінкерах

Вид клінкеру (табл.2)	Строки тужав- лення, год-хв	Міцність при згині-стиску, МПа після твердіння в умовах		
		нормальних, діб		ТВО (3+6 +2) при 353К
		початок	кінець	
№1	3.00	4.49	6.60	4.96
	4.35	27.6	49.9	33.5
№2	2.55	5.07	7.00	5.34
	4.20	30.7	52.3	35.7
№3	2.45	5.04	7.00	5.08
	4.10	29.1	50.3	33.2
№4	2.50	4.92	6.90	5.09
	4.15	29.0	50.4	33.6

Примітки: нормальна густина у цементів 1, 2, 3, 4 відповідно складала, %: 24.6, 25.2, 25.0, 24.9; В/Ц – 0.390, 0.395, 0.390, 0.390.

Таблиця 4
Розрахунково-експериментальні величини
показників властивостей клінкерних мінералів

№ п/п	Вид міне- ралу	Стро- ки тужав- лення, хв	Міцність при згині- стиску, МПа після твердіння в умовах		
			Нормальних, діб		ТВО (3+6 +2) при 353К
			початок	кінець	
1	C_3S	209	5.04	6.67	6.19
		288	36.2	58.3	44.7
2	C_2S	224	1.26	4.70	2.82
		387	9.2	37.9	21.1
3	C_3A	30	12.26	14.0	5.19
		36	35.4	52.6	14.4
4	C_4AF	36	6.92	9.10	4.47
		86	28.0	44.0	19.3

Примітки: нормальна густина у цементів 1, 2, 3, 4 відповідно складала, %: 24.5, 23, 36.0, 30; В/Ц – 0.40, 0.38, 0.43, 0.42.

При дослідженні властивостей цементів з застосуванням залізовмісних кольорових шлаків визначено, що при зростанні у останніх концентрації оксидів заліза, у тому числі FeO, має місце подовження строків початку і кінця тужавлення цементного тіста нормальної густини. Що особливо спостерігається при її збільшенні вище за 30 мас.%. і при зменшенні у останніх концентрації SiO_2 нижче за 35 мас.%. Це пов'язано з послабленням когезійної взаємодії у цементному тісті у початковий період твердіння.

Міцність цементних каменів складним чином пов'язана з умовами і тривалістю їх твердіння, вмістом у цементах залізовмісних речовин. Так після твердіння цементних каменів на протязі 3 діб у нормальних умовах їх міцність, при збільшенні у складі цементів вмісту кольорових шлаків від 5 до 50 мас.%, змінюється зворотно. При чому після збільшення вмісту кольорових шлаків вище за 20 мас.% залежність між міцністю і вмістом у цементах кольорових шлаків носять близький до прямо-пропорційного характер. Це підтверджує те, що стекла, які входять до складу цих залізовмісних речовин не значно активуються продуктами гідратації портландцементного клінкеру при температурі 293К на протязі 3 діб.



У цементних каменях після ТВО спостерігаються криволінійні залежності між показниками їх міцності і вмістом у цементах кольорових шлаків. Це свідчить про те, що силікатні і алюмосилікатні стекла шлаків у таких умовах твердіння цементних каменів активуються і виявляють в'язучі властивості.

Подібні залежності між вмістами у цементах кольорових шлаків і показниками міцності цементних каменів спостерігається і після 28 діб твердіння останніх у нормальних умовах.

Міцність цементних каменів після їх твердіння на протязі 28 діб тільки у нормальних умовах або спочатку при ТВО, а потім у нормальних умовах загалом збільшується при зворотних змінах концентрацій оксидів заліза у залізовмісних речовинах цементів. Це спостерігається при зростанні концентрації таких оксидів, у тому числі FeO, у кольорових шлаках вище за 30 мас.%. Показник підвищується при наближенні складів кольорових шлаків до кристалічних фаз у ряду $CF'S_2 > CF'S > F'S > F_2'S$.

Особливостями хімічного складу гранульованих шлаків кольорової металургії, які відрізняють їх від більшості силікатної і алюмосилікатної техногенної сировини, яка використовується при виробництві цементів загально-будівельного призначення, є підвищений вміст оксиду двовалентного заліза, а фазового – склоподібних фаз [5, 6]. Ці відмінності цих шлаків впливають на властивості таких цементів крізь зміни у продуктах їх гідратації вмісту гідросилікатів кальцію.

Отримані результати досліджень непрямо свідчать про те, що у нормальних умовах твердіння FeO у залізовмісних стеках, близький порядок структур яких наближується до таких у піроксенів (геденбергіту, діопсиду), фаяліту, залізистих монтічеліту і акерманіту і однойменних кристалічних фазах, є стійким. Не спостерігається його перетворення у оксиди тривалентного заліза і їх сполуки.

Таблиця 5

Залежність характеристик цементного тіста і каменю від виду шлаків, складу цементів.

№ п/ п	Строки тужавлення, год., хв. <u>поча-ток</u> кі-нець	Міцність при згині/стиску, МПа			
		нормальне твердіння, діб		ТВО	ТВО+ 28 діб норм. тверд.
		3	28		
1	4.15	2.92	5.08	3.38	5.33
	6.10	18.1	32.6	21.0	35.0
2	4.25	2.84	5.02	3.29	5.25
	6.20	17.6	31.9	20.3	34.2
3	4.30	2.74	4.93	3.20	5.15
	6.25	17.1	31.1	19.8	33.3
4	3.05	3.88	5.97	4.59	6.18
	4.45	24.0	42.1	28.5	45.9
5	3.15	3.76	5.91	4.42	6.11
	4.55	23.2	41.1	27.5	44.7
Примітки*					

* Склад цементів, мас.‰: клінкер Кам'янець - Подільського ЦЗ - 58 (№1...№3), 78(№4, 5); залізовмісний гранульований шлак - 38 (№1(1), №2(2), №3(3)), - 18 (№4(1), 5(3)); дво водний гіпс - 4 (№1...№5); питома поверхня цементів - 300 м². Вид застосованих шлаків відповідно: №1 - 1, №2 - 2, №3 - 3, №4 - 1, № 5 - 3 (табл.1). ТВО цементних каменів проводили по режиму 3+6+2 з температурою ізотермічного прогріву $T_{із}=353K$. В/Ц розчинів складу 1:3 на вольському піску дорівнювало 0.40. Нормальна густина у цементів 1, 2, 3, 4, 5 відповідно складала,‰: 25.4, 25.6, 25.7, 25.3, 25.5; розлив конусу, мм: 112, 112, 111, 111, 110.

Таблиця 6

Теплота гідратації цементів з застосуванням залізовмісних речовин.

№ п/п	Тривалість гідратації, діб.				
	3	7	28	90	360
	Теплота гідратації, кДж/кг				
1	179	217	260	295	327
2	174	210	253	284	314
3	168	203	246	273	301
4	235	283	334	368	398
5	224	273	323	355	386
Примітка: склад цементів відповідав наведеним у табл. 5.					

Залежність тепловиділення при гідратації цементів від тривалості їх хімічної взаємодії з водою подібна такій, що характеризує зміни у гідратованих цементах вмісту хімічно зв'язаної води. Відмінності полягають у тому, що після 90 і більше діб гідратації цементів з застосованими залізовмісними речовинами, тепловиділення підвищується у значно меншій мірі, ніж кількість хімічно зв'язаної води. Це непрямо свідчить про те, що після такого терміну хімічної взаємодії цих цементів з водою на процеси їх гідратації починають суттєво впливати реакції між $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і стеклами шлаків, теплові ефекти яких значно менші, ніж при гідратації клінкерних мінералів.

При визначених складах цементів, термінів і умов їх гідратації кількість виділеної теплоти при застосуванні залізовмісних речовин, склади яких наближується до кристалічних фаз розташованих в елементарному трикутнику "S – CF'S_2 – CS" більша, ніж з використанням таких, склади яких наближуються до кристалічних фаз розташованих в елементарних трикутниках " $\text{F'S} - \text{CF'S}_2 - \text{S}$ ", " $\text{F'S} - \text{CF'S}_2 - \text{F}'_2\text{S}$ ", " $\text{F}'_2\text{S} - \text{CF'S}_2 - \text{C}_2\text{F'S}_2$ ", " $\text{F}'_2\text{S} - \text{C}_2\text{F'S}_2 - \text{CF'S}$ ". Кількість виділеної теплоти при гідратації цементів змінюється при наближенні складів залізовмісних шлаків до кристалічних фаз у такому ряду: $\text{CS} > \text{S} > \text{CF'S}_2 > \text{CF'S} > \text{F'S} > \text{F}'_2\text{S}$. За впливом на підвищення тепловиділення при гідратації цементів з застосованими техногенними залізовмісними шлаками оксиди системи " $\text{FeO} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ " розташовуються у ряду: " $\text{CaO} > \text{SiO}_2 > \text{FeO}$ ".

Висновки.

1. Розроблений цемент з введенням до 20 мас.% залізовмісних кольорових шлаків з концентрацією оксидів заліза не вище за 30 мас.% по міцності при стиску після 28 діб твердіння у нормальних умовах характеризується маркою по міцності при стиску М400 і відноситься до цементів ПЦ II/A-III.
2. Розроблений цемент має суттєве тепловиділення і може бути застосований при будівництві монолітних залізобетонних конструкцій в умовах високогір'я Карпат.
3. Міцність цементних каменів на цементах з клінкерами цементних підприємств України з введенням до 20 мас.% залізовмісних кольорових шлаків і питомій поверхні у межах 300...350 м²/кг суттєво підвищується у перші 3...7 діб їх твердіння. Аналогічно змінюються і міцність бетону у монолітних залізобетонних конструкціях.
4. Тепловиділення при гідратації цементів з введенням до 20 мас.% залізовмісних кольорових шлаків суттєво підвищується у перші 3...14 діб. Аналогічно змінюються і тепловиділення бетону у монолітних залізобетонних конструкціях.

Література

1. Атаев С.С. Индустриальная технология строительства из монолитного бетона. – М.: Стройиздат, 1989 г.- 336 с.
2. Бутт Ю.М., Сычев М.М., Тимашев В.В. Химическая технология вяжущих материалов. – М.: Высш. шк., 1980. – 472с.
3. Вяжущие материалы /А.А. Пашенко, В.П. Сербин, Е.А. Старчевская. – К.: Вища шк.,1985.-440 с.
4. Шейн В.И., Будегдег К., Щеткина Т.Ю. Термодинамическая модель синтеза портландцементного клинкера.//Цемент и его применение.-2001.-№6.-С.20-24.
5. Шелудяков Л.Н., Косьянов Э.А. Комплексная переработка шлаков цветной металлургии. - Алма-Ата: Наука, 1990. - 168 с.
6. Лакерник М.М., Мазурчук Э.Н., Петкер С.Я., Шабалина Р.И. Переработка шлаков цветной металлургии.- М.: Металлургия, 1977.- 160с.