

УДК 666.943

М.А. Саницький, Х.С. Соболев, О.Р. Позняк, О.Т.Мазурак
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології силікатів

МАЛОЕНЕРГОЄМНІ КОМПОЗИЦІЙНІ ЦЕМЕНТИ

© Саницький М.А., Соболев Х.С., Позняк О.Р., Мазурак О.Т., 2001

Показано напрямки одержання малоенергоємних композиційних цементів. Встановлена можливість використання малоенергоємних цементів для одержання жаростійких бетонів.

The trend of receiving energy saving composite cements is shown. The possibility of receiving heat-resistant concrete on the basis of energy saving cements is shown.

В умовах дефіциту паливно-енергетичних ресурсів, поступового вичерпування запасів якісної сировини для виробництва цементу, загострення екологічних проблем однією з основних тенденцій світової цементної промисловості є використання високоефективного сучасного обладнання, а також освоєння енергоекономних способів його виробництва. При цьому головними напрямками у виробництві та застосуванні в'язучих залишаються: створення нових малоенергоємних видів клінкерів та цементів, зокрема швидкотверднучих, які дають змогу відмовитись від тепловологої обробки; використання багатокомпонентних цементів на основі портландцементного клінкеру з мінеральними додатками; розробка цементів з покращеними властивостями на основі портландцементного клінкеру за рахунок хімічних додатків; застосування безклінкерних в'язучих.

Важливим напрямком у розвитку сучасних малоенергоємних в'язучих є розширення виробництва цементу, що містить різні мінеральні добавки природного та штучного походження. Застосування в'язучих, що містять мінеральні добавки, дає змогу не тільки економити енергію, але і збільшувати кількість одержуваного цементу та об'єм виробництва бетону на цьому в'язучому.

Особливий інтерес становлять композиційні цементи, до складу яких входять два або декілька додатків, з сумарним вмістом 36–80 % (тип V за аналогією з EN197–I). Слід відзначити, що в колишньому стандарті України допускалося введення в портландцемент до 20% додатків. При цьому цемент, що містив, наприклад, 21 % гранульованого доменного шлаку, належав вже до шлакопортландцементу, хоча, як показав аналіз даних роботи цементних заводів України, практично жоден завод шлакопортландцемент з такою кількістю шлаку не випускав, оскільки це технічно невиправдано і економічно невигідно. Необхідно відзначити, що цементна промисловість України ще не готова до переходу на європейські методи випробувань цементів згідно зі стандартом EN-196 через відсутність необхідного лабораторного устаткування і стандартного поліфракційного піску. Тому повна уніфікація стандарту України із загальноєвропейським EN197–1 поки що неможлива.

Широкого розповсюдження набули останніми роками золівмісні цементи. Згідно з ДСТУ Б В.2.7–46–96 виділяються такі види золівмісних цементів: портландцемент з добавкою золи-виносу ПЦП-3 (6–20 мас. %), композиційні портландцементи ПЦ II/A-K і ПЦ II/B-K (вміст золи-виносу обмежується 20 мас. %), пуцоланові цементи ПЦЦ IV/A та

ПЩЦ ІУ/Б (вміст золи-виносу відповідно 21–35 і 36–55 мас. %) та композиційні цементи КЦ V/A і КЦ V/Б (вміст золи-виносу відповідно 10–20 і 20–40 мас. %).

Традиційні золувмісні композиційні та пуцоланові цементи і вироби на їх основі характеризуються сповільненим набором ранньої міцності, оскільки, протягом якого розвивається пуцоланова реакція взаємодії гідроксиду кальцію з золою, є досить тривалим. Активізувати цей процес можуть електроліти – солі лужних металів. Ці добавки відіграють важливу роль в інтенсифікації тверднення в'язучих. В основі їх дії лежить збільшення розчинності вихідного в'язучого і кінцевих продуктів його гідратації (внаслідок зміни іонної сили розчину). Механізм дії луговмісних додатків базується на їх властивості вступати в обмінні реакції з продуктами гідратації портландцементу. При цьому частина з них реагує з $\text{Ca}(\text{OH})_2$, який є продуктом гідролізу алітової фази портландцементу, а також з двоводним гіпсом в ранній період структуроутворення, що часто призводить до деструктивних явищ у цементному камені.

Узагальнення результатів досліджень в області хімії та технології цементу свідчить, що найбільш радикальним шляхом підвищення ефективності в'язучих систем є їх механо-хімічна активація. При цьому значний практичний інтерес становлять композиційні цементи, що отримуються у сепараторних та вібраційних млинах на основі портландцементних клінкерів з тонкодисперсною високоалюмінатною золою-виносу в присутності луговмісних додатків. Це забезпечує їх спрямовану дію на процеси раннього структуроутворення і склад рідкої фази для формування щільної та міцної мікроструктури цементного каменю регулюванням утворення еtringіту і прискоренням пуцоланової реакції з метою отримання бетонів з високими експлуатаційними властивостями.

Одними з луговмісних додатків для багатокомпонентних цементів з лужною активацією є побічні продукти виробництва синтетичних масних кислот, що містить 90 мас. % Na_2SO_4 , відходи коксохімічної промисловості, що містять тіосульфат і роданід натрію. В присутності цих додатків прискорюється набір міцності за рахунок отримання підвищеної кількості гідросилікатних і гідросульфоалюмінатних фаз у ранній період структуроутворення. Присутність високоалюмінатної золи-виносу забезпечує підвищення ступеня зв'язування $\text{Ca}(\text{OH})_2$ у гідросилікати і гідроалюмінати кальцію. Гідратація цементу проходить сповільнено від поверхні всередину цементних зерен. Продукти гідролізу і гідратації утворюються в колоїдній формі. Ці оболонки гелю навколо цементних частинок поступово згущуються, кристалізуються і зростаються. Вони перешкоджають подальшій взаємодії цементних частинок з водою. Якщо їх видалити чи зруйнувати, то цим самим можна прискорити гідратацію в'язучого і, як наслідок, – тверднення бетону.

Комплексом методів фізико-хімічного аналізу встановлено, що при гідратації золувмісного цементу в присутності сульфату натрію підвищується швидкість пуцоланової реакції з утворенням додаткової кількості низькоосновних гідросилікатів типу CSH (B). В присутності золи-виносу в портландцементних системах сульфат натрію проявляє властивості лужного активатора як клінкерної складової, так і активних мінеральних компонентів.

Значний практичний інтерес має використання природних луговмісних додатків: перліту, ліпариту та цеоліту, що сприяє активізації тверднення композиційних портландцементів. Результати визначення активності додатків дають змогу зробити висновок про максимальну гідравлічну активність в'язучого на основі перліту, міцність каменю становить 10,7 МПа, міцність в'язучого на основі ліпариту становить 9,6 МПа, на основі цеоліту – 7,3 МПа. Досліджені породи є групою нерозчинних гідроалюмосилікатів лужних і лужноземельних металів, які здатні обмінювати деякі із своїх компонентів на інші. В

лужному середовищі ці породи гідролізують, внаслідок чого в розчин переходять іони Si^{4+} , Al^{3+} , які утворюють з $\text{Ca}(\text{OH})_2$ малорозчинні силікати і алюмінати. Такі породи здатні обмінювати іони лужних металів на Ca^{2+} , а звільнені іони Si^{4+} , Al^{3+} утворюють гідросилікати і гідроалюмінати кальцію. Таким чином, дослідженні луговмісні мінеральні добавки виступають не лише як самостійні мінеральні компоненти, але і як активізатори інших мінеральних додатків в складі композиційних цементів, зокрема шлаків, зол.

Широке розповсюдження композиційні цементи з тонкодисперсними додатками наповнювачами (шамот, зола-виносу та ін.) і механохімічною активацією одержали в технології жаростійких матеріалів, які працюють при температурах до 1 100–1 400 °С. При використанні звичайного портландцементу внаслідок вторинної гідратації оксиду кальцію, що утворюється при дегідратації портландиту, проходить руйнування жаростійкого бетону. Дані композиційні цементи містять у своєму складі до 30 % активних мінеральних додатків, які зв'язують портландит у гідроалюмінати і гідросилікати кальцію, що сприяє зниженню деструктивних явищ у цементному камені при дії на нього високих температур. Введення до складу композиційного цементу алюмосилікатного додатку забезпечує утворення гідрогеленіту $2\text{CaOAl}_2\text{O}_3\text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, який здатний до перекристалізації у геленіт $2\text{CaOAl}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$, що забезпечує формування високоміцної структури жаростійкого каменю. Поява геленіту з температурою плавлення 1 590 °С у складі портландцементного каменю сприяє підвищенню температури евтектики розплаву.

Використання композиційного портландцементу з механохімічною активацією для приготування жаростійкого бетону дає змогу покращити його фізико-механічні характеристики та продовжити термін експлуатації.

Встановлено, що проблема зменшення затрат природної сировини і зниження споживання енергії з врахуванням економічності, забезпечення якості і аспектів екології на ВАТ “Івано-Франківськцемент” значною мірою вирішується за рахунок виробництва малоенергоємних композиційних цементів, які замість частини сировинного компонента і клінкеру (20–40 %) містять золу-виносу Бурштинської ТЕС.

Вивчення властивостей композиційних портландцементів виявило можливість суттєво зменшити частку клінкеру при виробництві цементу з метою зниження енергоємності виробництва. Композиційні портландцементи мають достатню високу активність і зберігають основні будівельно-технічні властивості.

Випуск композиційних портландцементів дозволяє зекономити до 40 % палива і збільшити виробництво в'язучого в 1,5 раза. При введенні активних мінеральних та інертних додатків питома витрата цементу в бетоні хоча і зростає, але значно повільніше ніж загальний обсяг виробництва. Тому значний інтерес становить розширення спектра мінеральних додатків як на основі традиційних, так і нових видів техногенних матеріалів. Це має суттєве значення для випуску таких сучасних будівельних матеріалів, як сухі модифіковані суміші, що містять композиційні цементи з пластифікувальними, водоутримувальними, повітрязахоплювальними, гідрофобізувальними та іншими додатками. Такі сухі будівельні суміші все ширше застосовуються для виконання мурувальних, штукатурних, облицювальних, декоративних та інших робіт.