

ВАТ «Український науково-дослідний інститут вогнетривів
імені А. С. Бережного»

**Збірник наукових праць
ВАТ «УкрНДІВогнетривів
імені А. С. Бережного»**

Collection of scientific proceedings
of the OJSC «The Ukrainian research institute
of refractories named after A. S. Berezhnoy»

Заснований у 1927 р.

№ 110

Харків
«Каравела»
2010

УДК 666.76
ББК 35.41

Збірник складено за матеріалами Міжнародної науково-технічної конференції «Фізико-хімічні проблеми в технології тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів» до 100-річчя від дня народження видатного вченого в галузі фізико-хімії оксидних систем та технології вогнетривів, колишнього директора УкрНДІВогнетривів, академіка НАН України Анатолія Семеновича Бережного та 125-річчя НТУ «ХПІ», яка відбулася 20—23 вересня 2010 року у ВАТ «УкрНДІВ імені А. С. Бережного». У статтях збірника розглянуто сучасні фізико-хімічні процеси в технології тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів кераміки, вогнетривів, наноматеріалів, скла, емалей та склокристалічних матеріалів і покриттів, в'язучих і будівельних матеріалів.

Збірник призначений для наукових працівників, аспірантів, студентів, спеціалістів з виготовлення і застосування вогнетривів і технічної кераміки у печах і теплових агрегатах різних галузей промисловості.

***Збірник включено ВАК України
до переліку видань, в яких можуть публікуватися
результати дисертаційних робіт***

***Збірник зареєстровано
у Державному комітеті телебачення та радіомовлення
України (свідоцтво про державну реєстрацію друкованого
засобу масової інформації серія КВ № 8081 від 30.10.2003 р.)***

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

Гол. редактор — засл. діяч науки і техніки України, д-р техн. наук, с.н.с. *В. В. Примаченко*; заст. гол. редактора — канд. техн. наук, с.н.с. *В. В. Мартиненко*; відповід. секр.— канд. техн. наук *Н. М. Казначеева*; члени редколегії канд. техн. наук, с.н.с. *Л. О. Бабкіна*; д-р техн. наук, проф. *Л. Л. Брагіна*; канд. техн. наук, доц. *О. В. Дуніков*; засл. діяч науки і техніки України, д-р геол.-мінер. наук, проф. *П. В. Заріцький*; канд. техн. наук *П. П. Криворучко*; д-р техн. наук, проф. *Г. В. Лісачук*; д-р техн. наук, проф. *Я. М. Пітак*; д-р техн. наук, проф. *М. І. Рищенко*; д-р техн. наук, проф. *Г. Д. Семченко*; канд. техн. наук *Ю. О. Спірін*; д-р техн. наук, проф. *Р. Д. Ситник*; д-р техн. наук, проф. *Г. М. Шабанова*; канд. техн. наук *І. Г. Шулик*.

**Затверджено до видання
Вченою Радою ВАТ «УкрНДІВ імені А. С. Бережного»
(протокол № 17 від 21.12.2010 р.)**

ISBN 978-966-586-156-0

© ВАТ «УкрНДІВогнетривів
імені А. С. Бережного», 2010

*Канд. техн. наук О. Ю. Ковальчук,
канд. техн. наук Г. Ю. Ковальчук, В. В. Грбовчак
Науково-дослідний інститут в'язучих матеріалів
ім. В. Д. Глухівського Київського національного університету
будівництва і архітектури, м. Київ, Україна*

Виробництво лужних цементів на основі механо-хімічно активованих паливних зол

Вступ

Світові тенденції в галузі будівництва та екології змушують людство знаходити шляхи виробництва нових, більш ефективних, екологічно чистих матеріалів, які водночас мають за своїми характеристиками не тільки не поступатись традиційним матеріалам, що використовуються наразі, але й перевищувати їх у світлі надання спеціальних властивостей, утилізації значної кількості промислових відходів тощо.

На сьогодні в Україні рівень утилізації паливних зол прямує до нуля, а їх виробництво щорічно зростає і становить наразі близько 1 млн тон золи. І це в той час, коли вітчизняні розробки у галузі виробництва лужних цементів і бетонів знаходять все більш широке застосування у світі. Пріоритетність наукових робіт НДІВМ КНУБА ім. В. Д. Глухівського у цій сфері загально визнана у світі, на вітчизняній нормативній базі створюються світові та європейські стандарти на лужні в'язучі і бетони. Ведуться роботи щодо промислового виробництва нових цементів за українськими технологіями в Австралії, Китаї, Чехії, Росії тощо.

Метою даної роботи є висвітлення можливості створення ефективних екологічних матеріалів на основі вітчизняних паливних зол, дослідження фізико-механічних та експлуатаційних характеристик таких матеріалів.

Експериментальна частина

Як основний компонент в'язучої речовини використовували золу гідровидалення Бурштинської ДРЕС.

Для хімічної активації золи використовували кальціймішуючу добавку портландцементний клінкер виробництва

ВАТ «Волиньцемент» (м. Здолбунів), розмелений до питомої поверхні за Блейном $450 \text{ м}^2/\text{кг}$.

Як лужний компонент використовували кальциновану соду (безводна сіль).

Подрібнення матеріалів проводили в лабораторному кульовому млині, змішування компонентів у керамічному лабораторному млині (при необхідності).

Визначення фізико-механічних властивостей проводили на зразках цементно-піщаного розчину 1:3 із стандартним монофракційним піском (м. Харків), розмір зразків ($4 \times 4 \times 16$) см, корозійну стійкість вивчали у розчинах сульфату натрію та хлориду магнію на зразках розміром ($1 \times 1 \times 6$) см.

Результати та їх обговорення

Вплив технології змішування складових на властивості цементу

Лужні цементи готували за трьома технологічними напрямками: шляхом змішування домеленої золи з портландцементом заводського виготовлення, лужним компонентом і водоредукуючою добавкою безпосередньо у змішувачі, шляхом змішування всіх компонентів цементу (попередньо домеленої золи, портландцементу заводського виготовлення, водоредукуючої добавки та лужного компоненту) у кульовому фарфоровому млині на протязі 3 хв та шляхом домелу золи у присутності портландцементу заводського виготовлення, водоредукуючої добавки і лужного компоненту. При цьому при впровадженні технології сумісного помелу усіх складових питома поверхня готового продукту (цементу) змінювалась у межах $480\text{—}504 \text{ м}^2/\text{кг}$.

Вплив технології змішування на характеристики міцності цементів наведено у табл. 1

Аналіз наведених даних показує, що технологія приготування цементної композиції впливає на фізико-механічні властивості цементу, визначених згідно ГОСТ 310.4—81

Так, при використанні технології змішування складових у примусовому змішувачі характеристики міцності стандартних зразків з цементно-піщаного розчину декілька нижче показників цементу, змішаному у кульовому млині. При цьому підвищення вмісту портландцементу з 30 до 35 % і вмісту кальцинованої соди з 5 до 7 % дозволяє отримувати цементні композиції, які можна віднести до цементів марки М400. Це дозволяє використовувати технологію виготовлення цементу шляхом змішу-

вання складових у змішувачах, призначених для виготовлення сухих будівельних сумішей, і технологію використання цементу при введінні всіх складових при приготуванні безпосередньо бетонів і розчинів.

Таблиця 1

Фізико-механічні властивості зололужних цементів

№	Склад цементу, %			Міцність композицій, Мпа							
	зола	портланд-цемент М500	сода	2 доба		7 доба		28 доба		90 доба	
				при стиску	при згині	при стиску	при згині	при стиску	при згині	при стиску	при згині
Змішування у фарфоровому млині на протязі 3 хв											
1	70	30	5	10,3	2,5	21,9	5,35	41,7	7,93	43,1	8,02
Змішування складових безпосередньо при виготовленні стандартного цементно-піщаного розчину											
2	70	30	5	8,13	1,6	16,3	3,76	37,7	6,12	37,3	6,90
3	70	30	7	9,32	1,8	16,9	3,12	38,3	6,25	39,8	7,03
4	65	35	5	9,18	2,9	19,7	4,78	39,4	6,98	43,1	6,87
5	65	35	7	11,7	3,2	20,87	5,13	41,3	6,91	44,2	7,11
При помелі золи у присутності портландцементу та кальцінованої соди											
6	70	30	5	12,5	2,4	24,3	5,71	46,2	7,43	48,9	7,87
7	65	35	7	13,71	2,6	22,6	5,12	45,9	7,27	51,2	8,79
8	60	40	5	14,3	3,2	25,8	5,56	48,3	7,81	54,1	8,83
9	60	40	7	11,3	3,6	23,6	5,20	44,3	7,13	49,8	7,75
10	55	45	4,5	18,1	3,8	28,6	5,8	52,2	8,0	59,4	9,1

Показано, що використання технологічного процесу, у якому домел золи проходить у присутності портландцементу, лужного компоненту і водередукуючої добавки, значно підвищує активність цементу. Цементи, виготовлені за даною технологією, характеризуються міцнісними характеристиками, показники яких дозволяють віднести їх до цементів марки М400 при вмісті золи 60—70 % і до цементів марки М 500 при вмісті золи 55 %. При цьому оптимальний вміст лужного компоненту (кальцінованої соди) становить 5 % від сумісної маси вмісту золи і портландцементу.

Визначено, що для виготовлення зололужного цементу марки М400 оптимальна область вмісту золи становить 56,7—66,2 %



Рис. Зовнішній вигляд зразків після випробування на визначення висолоутворення.

у перерахунку на 100 % цементної композиції) При цьому додаткові компоненти складаються з портландцементу 28,4—33,1 % та кальцієвої соди 4,7

Відмічено ефективність використання технології виготовлення цементної композиції шляхом домелу золи у присутності всіх додаткових складових

при досягненні питомої поверхні меленого продукту у межах 480—500 м²/кг. Це дозволяє покращити активність цементу до значень міцності при стиску стандартних зразків на основі цементно-піщаного розчину у віці 28 дб 45—48 МПа, а при використанні складу (%): зола, 42,8 — портландцемент та 4,3 кальцієвана сода отримувати лужний цемент марки М 500

Огляд зовнішнього вигляду зразків після випробування на висолоутворення [3] (рисунок) свідчить про відсутність висолів та відповідність розроблених композицій вимогам діючих нормативних документів.

Визначення корозійної стійкості та гарантійного строку зберігання цементів

Корозійну стійкість визначали за показником коефіцієнту корозійної стійкості (КС) як відношення міцності зразків, які зберігались у агресивному середовищі, до міцності зразків, які зберігались у воді.

Випробування (див. табл. 2) проводили на композиції, що вмщувала максимальну кількість портландцементу Цемент отримували спільним помелом усіх компонентів, що є найбільш раціональним з технологічної точки зору Результати досліджень свідчать, що композиції характеризуються коефіцієнтом $КС_3 = 0,98$ для сульфатного середовища та $КС_3 = 0,97$ для тих, що витримувались у розчині NaCl. Таким чином, можна стверджувати, що станом на 3 місяці витримання розроблені зололужні цементні відносяться до корозійностійких (КС більше 0,9).

Для визначення гарантованих строків зберігання готового цементу без зниження загальних властивостей (строків тужавлення, міцнісних характеристик) проводили випробування цементів зразу після виготовлення (1 доба після виготовлення) і після зберігання при відкритій поверхні цементів, завантажених у пластикові коробки, на протязі 30, 60 і 90 діб.

Для визначення можливості збільшення гарантованого строку зберігання цементу до використання додатково виготовляли композиції, до яких вводили гідрофобізуючу добавку (ГКЖ-94) у кількості 0,025 % від маси цементу (склад 2).

Випробування зміни характеристик цементів без добавки ГКЖ-94 і з добавкою при їх зберіганні до використання на протязі 30—90 діб наведено у табл. 2.

Таблиця 2

Результати визначення гарантійного строку зберігання золотужних цементів

№	Строки тужавлення, хв		В/Ц	Міцність композицій, МПа						
	початок	кінець		2 доба		7 доба		28 доба		
				при стиску	при згині	при стиску	при згині	при стиску	при згині	
Свіжий цемент (1 доба)										
1	60	112	0,33	12,3	3,2	21,8	5,09	45,3	7,11	
2	65	118	0,32	12,1	3,1	21,7	5,12	45,1	7,03	
Витримування цементу 30 діб										
1	72	134	0,335	11,3	2,87	20,1	4,96	41,6	7,01	
2	74	141	0,32	11,9	2,83	21,3	4,83	43,3	7,15	
Витримування цементу 60 діб										
1	81	173	0,34	10,4	2,73	18,9	4,73	38,1	6,43	
2	78	168	0,33	11,7	2,81	20,4	4,84	41,8	6,98	
Витримування цементу 90 діб										
1	94	210	0,345	10,1	2,62	16,3	4,53	35,6	6,07	
2	82	201	0,33	11,7	2,86	18,9	4,71	41,1	7,13	

Аналіз отриманих даних показує зниження міцності до 20 % при тривалому зберіганні золотужних цементів, до складу яких не вводили гідрофобізуючу добавку (склад 1). Зниження міцності складів цементів, що вміщували гідрофобізатор, відбувається у значно менших межах (до 9 %). Тому найбільш доцільним ви-

глядає використання складу із застосуванням ГКЖ-94, оскільки отримані результати дозволяють передбачити стабільну марочну міцність цементу на більш віддалених термінах зберігання.

Висновки

У наведеній роботі було показано можливість виробництва цементів загальнобудівельного та спеціального призначення на основі лужних золівмісних цементів. Визначено склади і умови виготовлення лужних цементних композицій з використанням золи гідровидалення Бурштинської ДРЕС для виробництва цементів марок М400—М500 при вмісті золи 56,7—66,2 %

Відмічено ефективність використання технології виготовлення цементної композиції шляхом домелу золи у присутності всіх додаткових складових при досягненні питомої поверхні меленого продукту у межах 480—500 м²/кг.

Отримані результати підтверджують достовірність розроблених методик активації кислих паливних зол та відкривають можливість масштабного застосування відходів теплоенергетики у виробництві будівельних матеріалів.

Бібліографічний список

1. Методические рекомендации по применению статистических моделей для анализа и оптимизации состава, технологии и свойств композиционных материалов на основе щелочных вяжущих систем Под ред. В. А. Вознесенского и П. В. Кривенко. — К.: УХЛ-Пресс, 1996. — 106 с.

2. ДСТУ EN 196:2007 Методи випробування цементу.

3. Бутт Ю. М. Практикум по химической технологии вяжущих материалов Бутт Ю. М., Тимашев В. В. — М.: Высш. шк., 1973. — 504 с.

4. ДСТУ Б В.2.7-181:2009. Будівельні матеріали. Цементи лужні. Технічні умови.

5. Quantitative determination of phases in alkaline activation of fly ashes. Part II: The degree of reaction Fernandez-Jimenez A., de la Torre A.G., Palomo A. [etc.] Fuel. — 2006. — № 85. — P 1960—1969.

6. Palomo A. Alkali Activated Fly Ash: Properties and Characteristics Palomo A., Fernández-Jiménez A. // Proceed. 11th Intern. Congress on the Chemistry of Cement. — Durban, 2003. — P 1332—1340.

7. Criado M. Alkali activation of fly ash. Effect of the SiO₂/Na₂O ratio. Part I: FTIR study / Criado M., Fernandez-Jimenez A., Palomo A. // Microporous and Mesoporous Materials. — 2007 № 106. — P 180—191.

8. Ковальчук О. Ю. Пінобетон з підвищеними термомеханічними властивостями на основі лужного портландцементу: Автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.11 КНУБА. — К., 2008. — 22 с.

Рецензент к. т. н. Нагорний А. О.