**Соболь Христина Степанівна. Модифіковані композиційні цементи з додатками поліфункціональної дії : дис... д-ра техн. наук: 05.17.11 / Національний ун-т "Львівська політехніка". — Л., 2006. — 285арк. + дод. (паг. не зазнач.) — Бібліогр.: арк. 262-284.**

|  |  |
| --- | --- |
| |  | | --- | | **Соболь Х.С. Модифіковані композиційні цементи з додатками поліфункціональної дії. – Рукопис.**  Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів. Національний університет “Львівська політехніка”, Львів, 2006.  Дисертаційна робота присвячена питанням розробки теоретичних основ одержання малоенергомістких композиційних цементів шляхом фізико-хімічного модифікування органо-мінеральними додатками поліфункціональної дії. В дисертації розроблено новий підхід до виробництва малоенергомістких в’яжучих систем, який ґрунтується на принципах композиційної побудови багатокомпонентних цементів, що включає аналіз їх речовинного складу та вмісту основних оксидів з одночасним використанням поліфункціональних додатків пластифікуюче-прискорюючої дії.  Запропоновано поглиблений підхід до трактування активних мінеральних додатків (доменний гранульований шлак, цеоліт, зола-виносу) з врахуванням вмісту Al2O3 та сульфатно-лужної активації. Виявлені умови найбільш повної реалізації потенційних в’яжучих властивостей композиційних цементів за рахунок синергічної дії комплексних органо-мінеральних додатків. Встановлені закономірності формування фазового складу і мікроструктури модифікованих композиційних цементів, а також досліджені їх фізико-механічні та будівельно-технічні властивості.  Обгрунтовано можливість використання модифікованих карбонатних безгіпсових композиційних цементів у складі сухих в’яжучих сумішей різного цільового призначення. Розроблено технологію малоенергомістких модифікованих композиційних цементів і наведені результати виробничих випробувань. | |
| |  | | --- | | У результаті виконання дисертаційної роботи вирішено науково-технічну проблему з розроблення теоретичних основ і технологій нових ефективних малоенергомістких модифікованих композиційних цементів з лужною активацією, що дозволяє системно вирішувати питання захисту довкілля та утилізації багатотонажних відходів. Найважливіші наукові та практичні результати зводяться до наступного:  1. Запропонований і розроблений новий підхід до реалізації технологій малоенергомістких модифікованих композиційних цементів з необхідними будівельно-технічними властивостями за рахунок оптимізації якісного та кількісного речовинного складу мінеральних додатків гідравлічної та пуцоланічної дії з одночасним використанням комплексних поліфункціональних лугомістких пластифікуюче-прискорюючих модифікаторів.  2. Для лужноактивованих композиційних цементних систем залежно від вмісту Al2O3 в мінеральних додатках виділені основні групи: 1) додатки гідравлічної дії системи CaO–SiO2–Al2O3- доменні гранульовані шлаки з пониженим (5-7 мас.%) вмістом Al2O3; 2) додатки пуцоланічної дії - висококремнеземисті додатки системи SiO2 (опока, діатоміт, трепел); кремнеземисті високоалюмінатні (20-33 мас.% Al2O3) додатки системи Al2O3 – SiO2 (зола-виносу, горіла порода); лугомісткі кремнеземисті середньоалюмінатні (10-16 мас.% Al2O3) додатки системи Na2O – Al2O3 – SiO2 (цеолітові породи, ліпарит, перліт); 3) карбонатні додатки - активні компоненти відносно алюмінатних та алюмоферитних фаз та наповнювачі.  3. Розроблені наукові положення дають змогу встановити резерви зниження енергоємності алітових портландцементів та реалізувати системний підхід при оптимізації якісного та кількісного речовинного складу мінеральних додатків різних груп в композиційних в’яжучих. Для композиційних портландцементів ПЦ ІІ/А-К і ПЦ ІІ/Б-К, що містять доменний гранульований шлак, золу-виносу, досягається задана марка при пониженій на 10-15% енергоємності порівняно з портландцементами з добавкою шлаку; при переході до композиційних цементів КЦ V порівняно з шлакопортландцементами ШПЦ ІІІ спостерігається підвищення гідравлічної активності на 4,0-6,0 МПа.  4. Згідно запропонованого механізму взаємодії та модифікування в’яжучої системи Na2O-CaO-Al2O3-SiO2 з додатками доменного гранульованого шлаку та цеоліту встановлено, що за рахунок виділення в рідку фазу іонів Na+ і OH- цеоліт виступає як активізатор тверднення шлаку. Це сприяє підвищенню міцності каменю модельної системи до 9,9 МПа, що перевищує в 2 рази міцність системи без лужної активації. В системі з доменним гранульованим шлаком та високоалюмінатною золою-виносу в процесі cульфатно-лужної активації при обмінній реакції між Ca(OH)2 і Na2SO4 за рахунок звязування [SO4]2- до важкорозчинного етрингіту іонна рівновага зміщується в бік NaOH; в результаті деструкції Si-O-Al зв’язків та руйнування колоїдної плівки гелю Si(OH)4 та Al(OH)3 на поверхні зерен створюються умови для протікання реакцій взаємодії та зростання міцності каменю до 9,7 МПа.  5. В складі алюмосилікатного каркасу високоалюмінатних пуцоланічних додатків метастабільна тетраедрична координація іону Al3+, який в процесах взаємодії змінює аніонутворюючу функцію на катіонну, визначає активну структуроутворюючу роль компоненту Al2O3в процесах утворення кристалічних гідратних фаз. За рахунок реакцій взаємодії натрію сульфату в неклінкерній частині із зв’язуванням сульфатної групи в гідросульфоалюмінати кальцію посилюється дія лужної активації, що має суттєве значення в процесі активізації доменних гранульованих шлаків - основного виду активних мінеральних додатків в композиційних цементах. Лужними активаторами гідратаційного тверднення композиційних цементних систем також виступають цеоліти із вмістом 4-6 мас.% Na2O.  6. На основі аналізу речовинного складу та вмісту основних компонентів (перехід до „брутто-оксидних складів”) розроблені принципи композиційної побудови багатокомпонентних цементів, що при суттєвому зниженні в композиційному цементі вмісту клінкерних мінералів С3S і C3A дозволяє за рахунок оптимізованого поєднання додатків різних груп забезпечити підвищення вмісту головних структуроутворюючих компонентів кристалічних гідратних фаз: кількість CaO до 47-51 мас.% на рівні белітових цементів; Al2O3до 7-8 мас.%, що в 1,5 рази більше порівняно з шлакопортландцементом.  7. Фізико-хімічне модифікування композиційних цементів комплексними додатками пластифікуюче-прискорюючої дії дозволяє направлено регулювати параметри цементної системи, створюючи можливість утворення гідратних фаз, що володіють в’яжучими властивостями в мінеральній неклінкерній частині композицій. Підвищений вміст AFt-фаз у ранній період структуроутворення, додаткова кількість низькоосновних гідросилікатів типу СSH(В), а також наявність у продуктах гідратації композиційних цементів дрібнокристалічного гідрогеленіту [Са2Аl(OH)6] [AlSiO3(OH)24H2O], що відноситься до структурно-активних АFm-фаз, та змішаних лужноземельних гідро-алюмосилікатів (Na2OAl2O34SiO22H2O та ін.) забезпечують синтез міцності цементного каменю з високими експлуатаційними властивостями.  8. Розроблені і запропоновані склади композиційних цементів, модифікованих комплексними лугомісткими додатками пластифікуюче-прискорюючої дії, які дозволяють найбільш повно реалізувати потенційні в’яжучі властивості даної системи. Модифіковані композиційні цементи згідно ГОСТ 310.4 досягають розпливу конуса РК>170 мм і їх можна віднести до сильнопластифікованих цементних систем (технологічний ефект). Золомісткий композиційний цемент відповідає вимогам ДСТУ Б В.2.7-46-96 щодо пластифікованих цементів і відноситься до типу КЦ V/A-500-ПЛ, а згідно EN 197 – до класу СЕМ V/A 32,5. За рахунок суттєвого (20-30%) водоредукуючого ефекту створюється можливість отримання композиційних цементів з високою ранньою міцністю КЦ V/А-400Р-ПЛ (технічний ефект) або зниження їх витрати в бетонах (економічний ефект).  9. Модифіковані композиційні цементи характеризуються покращеними будівельно-технічними властивостями, зокрема пониженим тепловиділенням та деформаціями зсідання. Завдяки підвищеній корозійній стійкості в агресивному середовищі (КС6=0,93) композиційний цемент КЦ V/А-ПЛ можна віднести до класу сульфатостійких ССКЦ 400-Д60-ПЛ ДСТУ Б В.2.7-85-99. Бетонні суміші характеризуються зростанням марки за легкоукладальністю від Р1 до Р3, а бетони - підвищеною марочною міцністю (В35), морозостійкістю (F300); пониженим водопоглинанням у 1,5 рази порівняно з бетоном на портландцементі ПЦ ІІ/А-Ш.  10. Розроблені карбонатні безгіпсові цементи, модифіковані органо-мінеральними додатками, характеризуються регульованими термінами тужавіння. За речовинним складом і міцністю згідно ДСТУ Б В.2.7-46-96 такі цементи відносяться до портландцементів типу ІІ з високою ранньою міцністю марок 400Р і 500Р, що придатні для сухих в’яжучих сумішей різного цільового призначення з пониженими на 35-40% деформаціями зсідання і високими показниками адгезійної, когезійної та поверхневої міцностей.  11. Запропоновані модифіковані композиційні цементи загальнобудівельного призначення типів ПЦ ІІ/А-К, ПЦ ІІ/Б-К та КЦ V/А-ПЛ характеризуються пониженою енергоємністю (відповідно 82; 75 та 55% від загальної витрати первинної енергії, необхідної для виробництва портландцементу ПЦ І тієї ж марки) порівняно з традиційними портландцементами з добавкою шлаку (тип ПЦ ІІ/Б-Ш та ШПЦ ІІІ/А відповідно 77 та 64% первинної енергії).  12. Результати роботи впроваджені згідно розроблених технічних умов на ВАТ „Івано-Франківськцемент” і ВАТ „Миколаївцемент” при випуску дослідно-промислових і промислових партій модифікованих композиційних цементів. При мокрому способі виробництва модифікованих композиційних золомістких цементів загальнобудівельного призначення в перерахунку на 1 тонну цементу витрати палива зменшуються на 35-50%, а редукція СО2та інших газів понижується в 1,5-2 рази. За період 2004-2006 рр. при випуску на ВАТ „Миколаївцемент” композиційного портландцементу ПЦ ІІ/А-К-400 в кількості 175 тис. тонн реальний економічний ефект становить 1960,0 тис. грн. | |