

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
“ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”

ШУМЕЙКО ВІТА МИКОЛАЇВНА



УДК 666.9.015.66

**ЦЕМЕНТВМІСНІ КОМПОЗИЦІЇ З МОДИФІКУЮЧИМИ
ДОБАВКАМИ ДЛЯ НЕФОРМОВАНИХ МАС**

Спеціальність 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків – 2018

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник

доктор технічних наук, професор
Шабанова Галина Миколаївна,
Національний технічний університет
“Харківський політехнічний інститут”,
професор кафедри технології кераміки,
вогнетривів, скла та емалей.

Офіційні опоненти:

доктор технічних наук, професор
Вінниченко Варвара Іванівна,
Харківський національний університет
будівництва та архітектури,
професор кафедри механізації будівельних процесів;

кандидат технічних наук, доцент
Сігунов Олексій Олександрович,
Державний вищий навчальний заклад “Український
державний хіміко-технологічний університет”,
м. Дніпро, в.о. завідувача кафедри хімічної технології
в’язучих матеріалів.

Захист відбудеться 31 січня 2019 р. о 12⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 у Національному технічному університеті “Харківський політехнічний інститут” за адресою: 61002, Харків, вул. Кирпичова, 2.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” за адресою: 61002, Харків, вул. Кирпичова, 2.

Автореферат розісланий ____ грудня 2018 р.

В.о. вченого секретаря
спеціалізованої вченої ради



Тульський Г.Г.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. На сучасному етапі розвитку будівельного і вогнетривкого матеріалознавства необхідним є зниження використання частини цементу в бетонах і сухих сумішах для неформованих мас при одночасному підвищенні їх експлуатаційних характеристик.

Цементвмісні композиції складають основу штучних будівельних матеріалів і усе більш успішно конкурують з формованими вогнетривами у футеруваннях теплових агрегатів за рахунок застосування у вигляді спеціальних розчинів, бетонів, торкретпокриттів, наливних і набивних мас. Стійка тенденція зростання застосування цементвмісних композицій у будівельних і вогнетривких матеріалах обумовлює ланцюговий ефект в розвитку інших галузей промисловості і вирішує екологічно важливі завдання по масштабній утилізації широкого асортименту їх відходів. Для підтримки такої тенденції потрібні хімічні добавки для модифікування складу цементвмісних композицій, управління процесом структуроутворення і диференційованого регулювання необхідних експлуатаційних характеристик матеріалів.

У наш час в Україні ринковий сегмент виробництва і застосування вітчизняних модифікуючих добавок украй обмежений, а потреби в неформованих матеріалах будівельного і вогнетривкого призначення, – постійно зростають. Вирішити актуальне науково-технічне завдання створення конкурентоздатних матеріалів на основі цементвмісних композицій можна за рахунок концентрації досліджень на створенні нових видів більш дешевих, але ефективних добавок; удосконалення механізмів їх впливу на цілеспрямоване формування фазового складу і мікроструктури цементного каменю в різні терміни тверднення; встановлення сумісності різних за типом і агрегатним станом хімічних речовин, у тому числі техногенного походження, у складі добавок для неформованих мас на основі спеціальних глиноземистих і портландцементів. Саме така наукова гіпотеза складала обґрунтування напрямку дисертаційних досліджень.

Зазначені обставини підкреслюють важливість науково-практичної задачі, яка полягає в розробці рецептурно-технологічних параметрів отримання для неформованих мас цементвмісних композицій з використанням фізико-хімічних особливостей модифікуючих добавок, які сприяють формуванню щільної і міцної структури цементного каменю та забезпечують покращення експлуатаційних властивостей.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалася на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” в рамках фундаментальних держбюджетних НДР МОН України: “Розробка вогнетривких композиційних матеріалів з використанням золь-гель процесу та промислових відходів” (ДР № 0113U000443), “Розробка стійких до окиснення та зносу наноструктурованих зразків безвипалюваних пресованих та неформованих вогнетривів з використанням органо-неорганічних комплексів та модифікаторів” (ДР № 0117U004887), де здобувач була виконавцем окремих етапів.

Мета роботи і задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи є розробка рецептурно-технологічних параметрів отримання і застосування цементвмісних композицій з модифікуючими добавками для неформованих мас, які сприяють формуванню щільної і міцної структури цементного каменю та забезпечують покращення експлуатаційних властивостей.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні *задачі*:

- синтезувати добавки полікарбоксилатного типу, передбачаючи простоту промислового освоєння технології, знижуючи їх собівартість по відношенню до відомих суперпластифікаторів, що застосовуються в даний час, та встановити вплив на сумісність і ефективність їх дії на гідратаційну активність цементів;
- дослідити можливість використання кремнеземвмісних відходів, що утворюються при виробництві фосфорних добрив, як модифікатору в цементній промисловості та визначити ефективність їх застосування;
- теоретично спрогнозувати можливість утворення нітридів заліза при отриманні портландцементного клінкеру та забезпечити заходи для зниження екологічного ризику за рахунок введення добавок;
- розробити і оптимізувати комплексну добавку для одержання матеріалів з підвищеними експлуатаційними характеристиками та екологічністю;
- провести практичну апробацію розроблених модифікуючих цементвмісних композицій.

Об'єкт досліджень – фізико-хімічні процеси формування структури і фазового складу цементвмісних композицій для неформованих мас, отримані шляхом диференційованого введення в портландцемент або глиноземистий цемент розроблених полікарбоксилатних, кремнеземвмісних добавок та добавок-електролітів і їх комбінацій.

Предмет досліджень – процеси взаємовпливу розроблених індивідуальних і комплексних добавок на механічну міцність, механізми гідратації та тверднення портландцементу і глиноземистого цементу.

Методи досліджень. При вирішенні поставлених завдань застосовувався комплекс сучасних методів теоретичних і експериментальних досліджень. В роботі використовувалися фундаментальні закони рівноважної термодинаміки і відповідні методи термодинамічного аналізу хімічних реакцій. Термодинамічні розрахунки виконувалися за допомогою комп'ютерних програм, розроблених з використанням пакета Microsoft Office Excel.

Дослідження фазового складу вихідних матеріалів і продуктів їх гідратації проводилися з використанням фізико-хімічних методів – рентгенофазового (дифрактометр ДРОН-3М), диференційно-термічного (дериватограф Q-1500 D системи F. Paulik – J. Paulik – L. Erdey), ІЧ-спектроскопії (інфрачервоний фур'є-спектрометр Tensor 27), петрографічного (поляризаційний мікроскоп МІН-8 і універсальний дослідницький мікроскоп NY-2E). Мікроструктурні особливості цементного каменю досліджувалися методами оптичної та електронної мікроскопії (мікроскоп BRESSER Advance ICD та електронний мікроскоп JSM-6390LV). Потенціометричні вимірювання проводилися на автоматичному рН-метрі CYBERSCAN pH700. Фізико-механічні та експлуатаційні властивості

розроблених цементвмісних композицій визначалися відповідно до стандартних методик, гармонізованими з Європейськими стандартами EN.

Наукова новизна отриманих результатів: Теоретично обґрунтовано та експериментально доведено можливість регулювання процесів структуро- і фазоутворення при гідратаційному твердненні цементвмісних композицій з використанням розроблених добавок, які сприяють підвищенню експлуатаційних характеристик в неформованих масах різного функціонального призначення.

Вперше:

- визначено типи і раціональні концентрації індивідуальних добавок, а також доведена сумісність спеціально синтезованих модифікуючих добавок полікарбоксилатного типу з кремнеземвмісними відходами в складі цементвмісних композицій, що дозволило забезпечити синергетичний вплив на формування цільових комбінацій кристалогідратних фаз з урахуванням їх морфологічних особливостей;

- термодинамічними розрахунками спрогнозовано утворення нітридів заліза при отриманні портландцементного клінкеру і експериментально доведено ефективність дії добавки $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ для зниження екологічного ризику з паралельним розвитком пластифікуючого і гідрофобізуючого ефектів, що обґрунтувало доцільність використання азотнокислого кальцію у складі розробленої комплексної добавки для отримання матеріалів з портландцементних композицій з підвищеними експлуатаційними властивостями і екологічністю, що має соціально-екологічне значення при експлуатації будівельних виробів;

- встановлено потенціометричні залежності і мікроструктурні особливості гідратації портландцементу в присутності комплексної добавки і її індивідуальних компонентів, що визначають характер формування пористості, мікроструктури і кристалогідратів цементного каменю. Відзначено наявність загальних якісних кореляцій зміни значень параметрів (pH , $\text{C}_{[\text{OH}]}$, t) з набором додаткової міцності в більш пізні терміни тверднення;

- доведено результатами фізико-хімічних методів аналізу, що розроблена комплексна добавка на основі сумішей електролітів сприяє більш повній гідратації основних клінкерних фаз і додатковому утворенню тоберморітоподібних фаз різної кристалічності і основності, а також формуванню AF_m -, AF_t - фаз і відсутності їх небажаної перекристалізації, які сумарно забезпечують синтез цементного каменю з необхідними структурно-механічними властивостями за рахунок щільної і міцної структури.

Практичне значення отриманих результатів для будівельної галузі та вогнетривів полягає у тому, що на основі отриманих експериментальних даних встановлено раціональні склади і рецептурно-технологічні схеми отримання цементвмісних композицій з модифікуючими добавками для неформованих мас, які забезпечують ранню (збільшення $\Delta\sigma_{\text{ст.}}$ до 70 % в порівнянні з бездобавочними цементами) та марочну (збільшення $\Delta\sigma_{\text{ст.}}$ до 60 % в порівнянні з бездобавочними цементами) міцності цементного каменю, істотно підвищується техніко-економічна ефективність виконання бетонних і інших видів робіт: збільшується оборотність опалубки, скорочується рівень витрат на одиницю продукції, знижується витрата цементу.

Проведено випуск дослідно-експериментальної партії вогнетривкого торкретбетону і впроваджено у виробництво склад сухої суміші для торкретмас із застосуванням глиноземистого цементу і розробленої модифікуючої добавки з умовною назвою Sh-2 на основі сульфованого полістиролу на ПАТ “КВЗ” (м. Дружківка, Донецька обл.), який по окремим експлуатаційним показникам перевершує аналоги імпортного виробництва.

Модифікуючі цементні композиції, які розроблені з використанням добавки Sh-2 і комплексної добавки на основі сумішей електролітів застосовані з позитивним ефектом по бетонуванню фундаментів на ТОВ “Радіопром” (м. Харків) і ТОВ НВП “ДОМІНАНТА” (м. Костянтинівка, Донецька обл.), відповідно.

Розроблено комплексну добавку, яка включає кремнеземвмісні відходи для застосування в будівельній галузі та вогнетривкому виробництві. Досліджувані склади з використанням запропонованої добавки забезпечують високу рухливість сумішей і границю міцності при стиску зразків бетонів ($\sigma_{ст. 28 д\bar{б}}$ до 55 МПа) та будівельних розчинів і вогнетривких неформованих мас ($\sigma_{ст. 28 д\bar{б}}$ – 59 – 62 МПа в залежності від складу). Науково-технічна новизна розробок підтверджена 2 патентами України на корисну модель.

Теоретичні та практичні результати, отримані при виконанні досліджень впроваджені у практику навчального процесу кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ “ХП” при підготовці студентів за спеціальністю 161.04 “Хімічні технології тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів”.

Особистий внесок здобувача. Усі основні положення і результати, викладені в дисертаційній роботі, що виносяться на захист, отримані здобувачем особисто. Серед них: аналіз науково-технічної та патентної літератури, вибір об’єкта досліджень, розробка добавок полікарбоксилатного типу, поглиблене дослідження кремнеземвмісних добавок техногенного походження, проведення термодинамічного і геометро-топологічного аналізу системи Fe – C – N₂ – O₂, проведення експериментальних досліджень та оптимізація складів отриманих цементвмісних композицій з розробленими добавками, дослідження процесів гідратації, аналіз та інтерпретація отриманих результатів, проведення лабораторно-промислових випробувань. Постановка задач досліджень, аналіз та обговорення результатів, узагальнення отриманої інформації та формулювання висновків виконувалися здобувачем спільно з науковим керівником.

Апробація результатів дисертації. Матеріали дисертаційної роботи доповідалися і обговорювалися на Міжнародних науково-практичних конференціях: Конференціях молодих учених та студентів-хіміків південного регіону України (Одеса, 2006, 2007, 2009, 2010); “Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров’я” (Харків, 2008 – 2011, 2014, 2016); “Современные технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов” (Харків, 2009); “Физико-химические проблемы в технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов” (Харків, 2010); “Ibausil” (Веймар, Німеччина, 2012); “Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд та будівель на залізничному транспорті” (Харків, 2017).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 33 роботи: з них 1 монографія (у співавторстві), 13 статей у фахових виданнях України (5 – у виданнях, що входять до міжнародних наукометричних баз), 5 статей – в іноземних фахових періодичних виданнях, які входять до міжнародних наукометричних баз, 2 патенти України на корисну модель, 12 – в матеріалах конференцій.

Структура й обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з анотацій двома мовами, вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел, додатків. Загальний обсяг дисертації становить 212 сторінок, з них 32 рисунка по тексту; 18 рисунків на 14 окремих сторінках; 7 таблиць по тексту; 6 таблиць на 8 сторінках; списку з 202 найменувань використаних джерел на 22 сторінках, 8 додатків на 17 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність дисертаційної роботи, сформульовано мету та напрямки її досягнення, наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, охарактеризовано особистий внесок здобувача та апробацію роботи.

Перший розділ присвячено аналізу науково-технічної літератури щодо перспектив використання модифікуючих добавок для цементвмісних композицій з тугоплавких неметалевих матеріалів та отримання будівельних і вогнетривких матеріалів з підвищеними експлуатаційними властивостями.

Для отримання цементвмісних композицій з покращеними експлуатаційними характеристиками показано, що інноваційним методом створення високоякісних композитів поліфункціонального призначення з регламентованими властивостями в різних умовах експлуатації є модифікування, в основі якого закладені принципи спрямованого управління і контролю процесами формування структури і матеріалу, а також кінетики і механізму хімічних взаємодій на ранніх стадіях процесу тверднення цементуючої матриці. Одним з основних напрямків випробувань модифікаторів є встановлення сумісності системи “цемент – добавка”, що визначає необхідний алгоритм вибору добавки, який дозволить оптимізувати рішення з погляду технологічної та економічної ефективності.

Аналіз відомих закономірностей формування структури будівельних і вогнетривких матеріалів дозволяє висунути гіпотезу про можливість розроблення цементвмісних композицій для неформованих мас з підвищеними експлуатаційними характеристиками за рахунок формування структури цементуючої матриці шляхом модифікування полікарбоксилатними, мінеральними кремнеземвмісними добавками та електролітами, що забезпечує внаслідок їх синергетичної дії досягнення промислово значущих ефектів.

У другому розділі наведено характеристики застосованих матеріалів, описані основні методи фізико-механічних випробувань та фізико-хімічного аналізу і способи отримання використаних у дисертаційній роботі розроблених полікарбоксилатних добавок за удосконаленою методикою.

При проведенні експериментальних досліджень для отримання портландцементних композицій використано портландцементи ПЦ І-400-Н, виробництва

державного підприємства “Харківський дослідний цементний завод” і ПЦ І-500-Н, ВАТ “Євроцемент-Україна”, а для глиноземистих композицій – спеціальний алюмінаткальцієвий цемент, експериментально-промислова партія, якого випущена “Харківським дослідним цементним заводом” та високоглиноземистий цемент марки “Gorkal-70” виробництва Польща. Для модифікування цементів були використані як добавки: кремнеземвмісні відходи (шлам переробки збідненого фосфат-глауконітового концентрату Ново-Амвросіївського родовища (СОФУБІС) та шлам комплексної переробки низькосортної сировини в фосфорні добрива (СОФУРІМ)), казеїн технічний (К) за ГОСТ 17626-81, тіосульфат натрію (ТСН) за ТУ У В-2.7-19266746.001-96, гексаметафосфат (ГМФН) та триполіфосфат натрію (ТПФН) за ГОСТ 201-76 та ТУ 6-09-03-384-73, азотнокислий кальцій (НК) за ТУ 2181-068-32496445-2010 і розроблені та синтезовані полікарбоксилатні добавки, а також для порівняльного аналізу суперпластифікуюча добавка FS-20 марки Castament, вироблена в Німеччині.

Дослідження фазового складу вихідних матеріалів і продуктів їх гідратації проводилися з використанням фізико-хімічних методів – рентгенофазового (дифрактометр ДРОН-3М), диференційно-термічного (дериватограф Q-1500 D системи F. Paulik – J. Paulik – L. Erdey), ІЧ-спектроскопії (інфрачервоний фур’є-спектрометр Tensor 27), петрографічного (поляризаційний мікроскоп МІН-8 і універсальний мікроскоп NY-2E). Мікроструктурні особливості цементного каменю досліджувались методами оптичної та електронної мікроскопії (мікроскоп BRESSER Advance ICD та електронний мікроскоп JSM-6390LV). Потенціометричні вимірювання проводилися на автоматичному рН-метрі CYBERSCAN pH700.

Фізико-механічні та експлуатаційні властивості розроблених цементвмісних композицій визначалися відповідно до стандартних методик, гармонізованими з Європейськими стандартами EN.

Дослідження будови системи $Fe - C - N_2 - O_2$ виконувалось із застосуванням комбінації термодинамічних та геометро-топологічних методів аналізу.

З метою отримання пластифікуючих добавок проведено синтез водорозчинних полімерів на основі акрилової кислоти спільно з іншими ненасиченими кислотами та їх похідними та сульфування полістиролу, що передбачає простоту промислового освоєння технології.

У третьому розділі наведено результати дослідження кремнеземвмісних добавок техногенного походження, розроблення цементвмісних композицій з модифікуючими добавками, різноманітних за природою і ефектом дії, та виявлення їх впливу на сумісність і ефективність їх дії на гідратаційну активність портландцементного і глиноземистого цементного каменю та визначення оптимальної кількості їх використання.

Портландцементні композиції модифіковані синтезованими у лабораторних умовах полікарбоксилатними добавками на основі поліакрилової кислоти (ПАК), поліакрилату натрію (ПАН), натрієвої солі продукту сополіміризації акрилової кислоти і малеїнового ангідриду (НСАКМА), а також сульфованого полістиролу (Sh-2) ефективно регулюють фізико-механічні властивості портландцементу в процесі його гідратації (табл. 1).

Таблиця 1 – Зміни міцнісних характеристик $\Delta\sigma_{ст.}$ модифікованих композицій в порівнянні з бездобавочним портландцементом

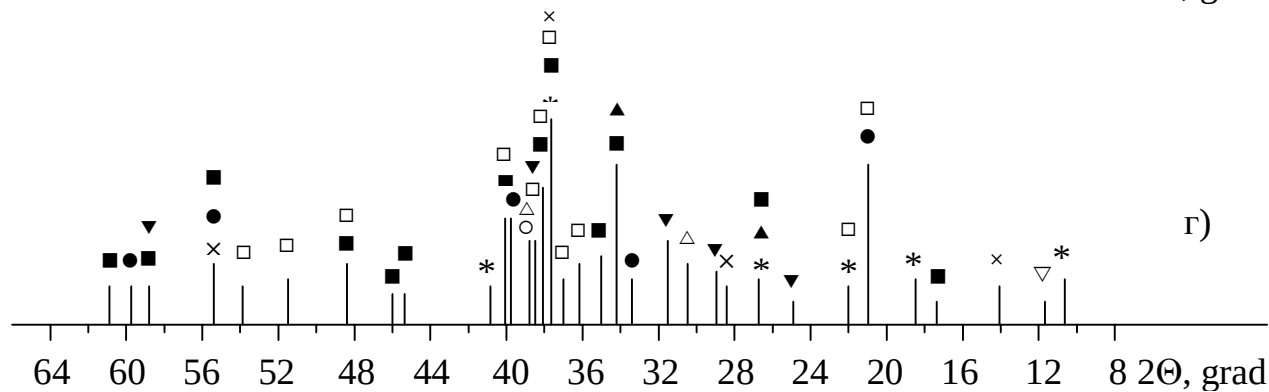
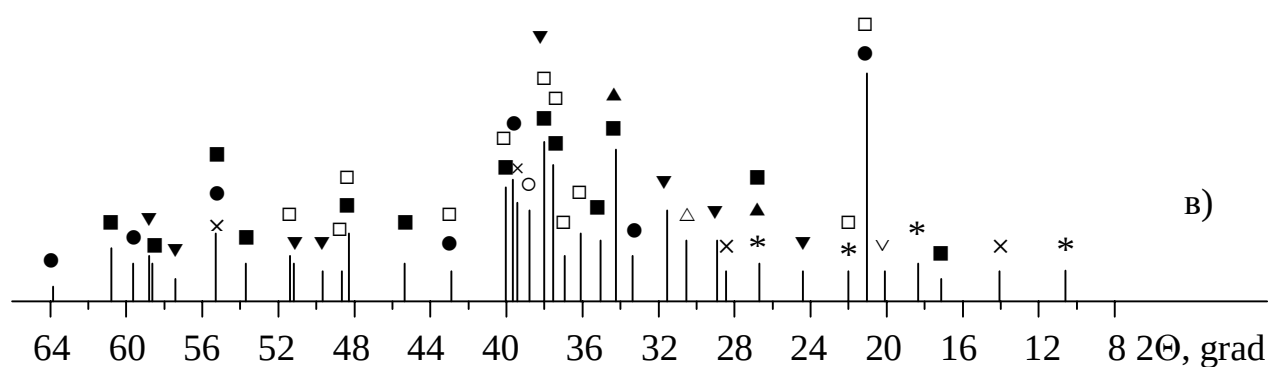
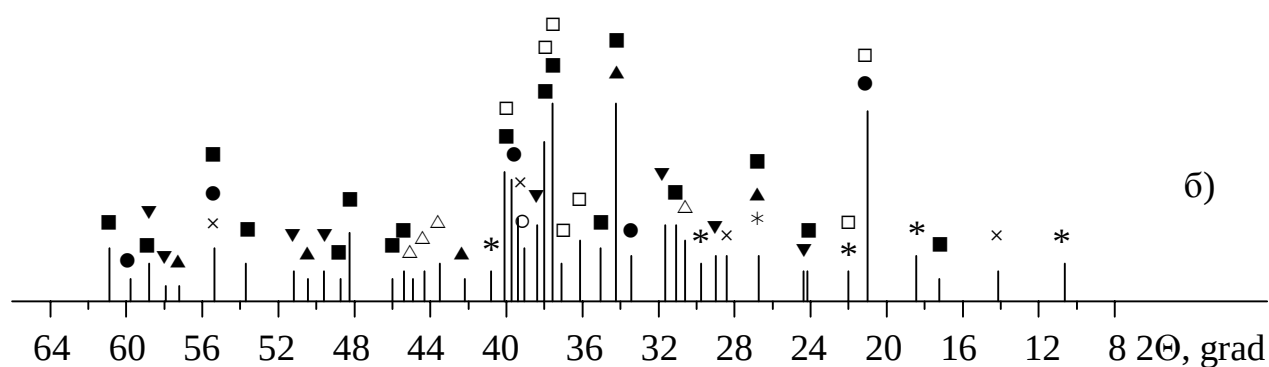
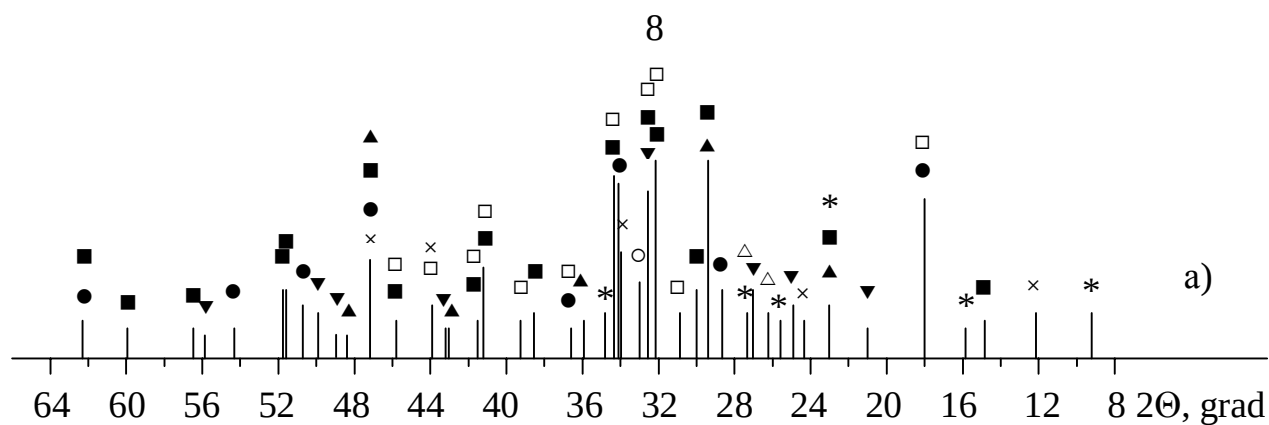
Вид добавки	Оптимальна кількість добавки, мас. %	$\Delta\sigma_{ст.}$, %, у віці, діб		
		2	7	28
Sh-2	0,10	+27,3	+29,7	+28,6
ПАК	0,01	+71,4	+40,0	+20,0
ПАН	0,05	+28,6	+50,0	+33,3
НСАКМА	0,05	+71,4	+30,0	+33,3
СОФУБІС	20,0	+22,9	+66,0	+61,0
СОФУРІМ	5,00	+25,7	+1,0	+24,7
	10,0	+48,6	+9,4	+13,0
ТСН	0,10	0	+74,6	+39,6
	1,50	+66,7	+35,8	+6,6
К	1,00	-33,3	+6,0	+14,3
ГМФН	0,05	+13,2	+15,1	+32,1
ТПФН	0,05	+3,80	+24,7	+29,5

При дослідженні фазового складу модифікованого портландцементу розробленими добавками (рис. 1) встановлено, що в основі механізму зміцнення портландцементного каменю лежать зміни характеру формування кристалогідратних зростків, якісні та кількісні зміни умов кристалізації основних фаз, в тому числі в співвідношеннях поліморфних модифікацій карбонатів кальцію, що кристалізуються (арагоніту і ватеріту на фоні еквівалентної кількості кальциту, які характеризуються більш високою міцністю і твердістю).

Вплив розробленої добавки Sh-2 на характер тверднення тіста алюмінат-кальцієвого цементу свідчить про ефективне її застосування. Добавка Sh-2 ефективно регулює фізико-механічні властивості цементу в процесі його гідратації (підвищення $\Delta\sigma_{ст.28}$ діб до 12 %). Важливий вплив на повноту гідратаційних процесів і досягнення підвищення міцності надають катіони лужних металів. За їх участі інертний до гідратації геленіт, присутній в цементі через домішки кремнезему, втягується в складні обмінні хімічні взаємодії з утворенням лужних алюмосилікаткальцієвих гідросульфокarbonatів, зокрема групи канкриніту – $\text{Na}_6\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{CO}_3)$, на дифрактограмах яких фіксуються максимуми ($d \cdot 10^6 = 1,090; 0,630; 0,464; 0,364; 0,321; 0,273; 0,260; 0,256; 0,241$ нм). Порівняльними дослідженнями показано, що по комплексу техніко-економічних показників добавка Sh-2 перевершує імпортований аналог добавку Castament FS-20 і рекомендується для застосування спільно з високоглиноземистим цементом.

За допомогою комплексу фізико-хімічних методів аналізу проведено дослідження кремнеземвмісних відходів: шламу переробки збідненого фосфат-глауконітового концентрату Ново-Амвросіївського родовища (з умовною назвою СОФУБІС) та шламу комплексної переробки низькосортної сировини в фосфорні добрива (СОФУРІМ) та встановлено можливість і еколого-економічна доцільність їх використання як мінеральних добавок у цементних композиціях. Показано значення ефектів в зменшенні кількості цементу від 5 % до 16 %.

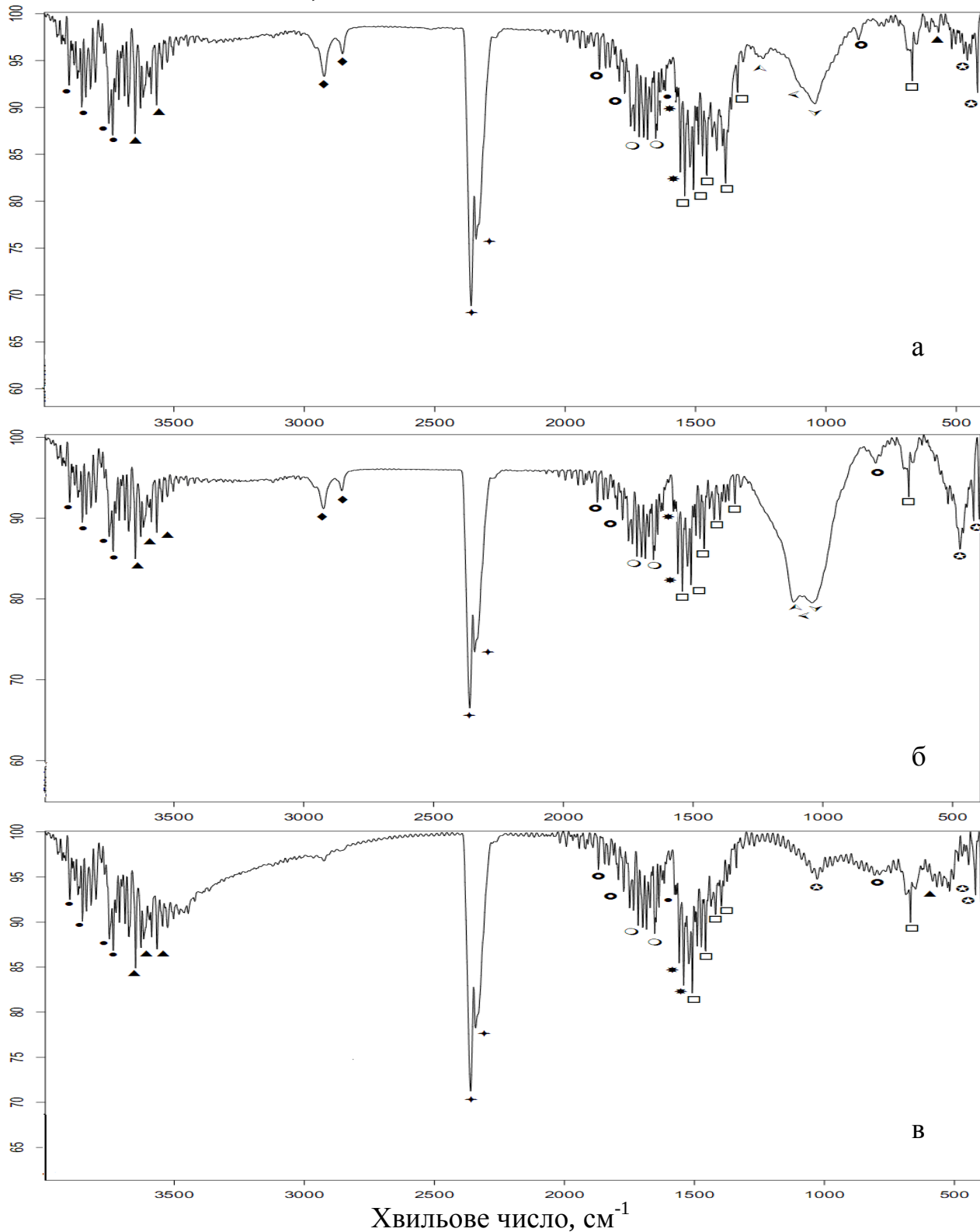
В оптимальному концентраційному інтервалі доказана ефективність їх дії на гідратаційну активність портландцементу (табл. 1) і високоглиноземистого цементу (рис. 2) з використання 5 мас. % добавки СОФУРІМ (збільшення $\Delta\sigma_{ст.2}$ доби більш ніж на 20 % та $\Delta\sigma_{ст.28}$ діб на 27 %).



■ – Ca_3SiO_5 , ● – $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ▼ – CaCO_3 (ватеріт), ▲ – CaCO_3 (кальцит),
 × – $\text{Ca}_2(\text{Al, Fe})_2\text{O}_5$, □ – Ca_2SiO_4 , * – $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$,
 △ – CaCO_3 (араконіт), ○ – $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, ▽ – $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ∇ – $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Рисунок 1 – Штрих-рентгенограма гідратованого портландцементу:
 а – з добавкою Sh-2, б – з добавкою ПАК, в – з добавкою ПАН,
 г – з добавкою НСАКМА

Інтенсивність абсолютна, %



● – OH^- , ■ – NH , ▲ – SO_4^{2-} , ◆ – $-\text{CH}_2\text{O}-$, ✦ – $\text{P}-\text{H}$, □ – CO_3^{2-} , ○ – $\text{C}=\text{C}$,
 ★ – $\text{N}=\text{O}$, ● – $\text{C}-\text{H}$, ▲ – $\text{RSO}_2\text{N}^{2+}$, ▼ – RSO_2NO_3 , ◀ – RSO_2F , ☆ – $\text{Si}-\text{O}$

Рисунок 2 – ІЧ фур'є-спектрограми: а – добавка СОФУБІС;
 б – добавка СОФУРІМ; в – цементний камінь з високоглиноземистого цементу
 марки «Gorkal-70» + 5 мас. % добавки СОФУРІМ

Гідратаційна активність обумовлює новоутворення кристалогідратних фаз, що підтверджується результатами рентгенофазового аналізу та вказує на синергетичний вплив компонентів добавок на ущільнення структури і підвищення міцності цементного каменю. За допомогою ІЧ фур'є-спектрограм деталізовано види мікродомішок в досліджуваних мінеральних добавках і показана участь їх компонентів у формуванні цементного каменю (рис. 2), що підтверджує ефективне застосування зазначених попутних продуктів як активну добавку для створення цементвмісних композицій з підвищеними експлуатаційними характеристиками.

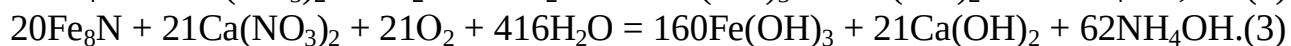
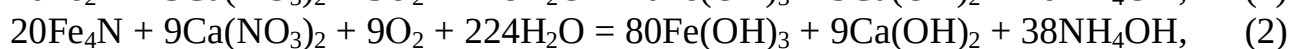
Характерною особливістю хімічних добавок-електролітів є те, що разом з підвищенням міцності цементного каменю, досягається також підвищення рухливості цементного розчину. У зв'язку з цим проведеними випробуваннями досліджено вплив різних видів добавок-електролітів (тіосульфат, гексаметафосфат, триполіфосфат натрію та казеїн) на фізико-механічні властивості цементного каменю, особливо, на кінетику набору його міцності (табл. 1).

Обґрунтовано використання всіх досліджуваних видів добавок як в індивідуальному виді, так і для створення комплексних добавок, які дозволяють досягнути універсальності їх дії в бетонних розчинах і бетонах різного складу, приготовлених на різноманітних цементах.

У четвертому розділі розглянуто одну з можливих причин, яка обумовлює накопичення азотовмісних сполук в портландцементі і містить рішення по розробці спеціальних заходів зниження емісії аміаку з будівельних матеріалів і конструкцій, виготовлених із застосуванням портландцементу, у використанні розробленої комплексної добавки та наведено результати впливу її на властивості портландцементного каменю.

Термодинамічними розрахунками спрогнозовано можливість утворення нітридів заліза Fe_2N , Fe_4N і Fe_8N при отриманні портландцементного клінкеру, які можуть бути джерелами виділення аміаку з будівельних матеріалів і конструкцій, виготовлених із застосуванням портландцементу.

Для вирішення проблеми виконані розрахунки екологічного ризику та показано, що більш шкідливим є вплив акумульованих в затверділому цементному камені джерелах емісії аміаку і довгостроковому його виділенні, ніж в початковий період гідrataції. З метою інтенсифікувати емісію аміаку в період замішування і в початкові терміни тверднення цементного каменю прийнято рішення в застосуванні добавок, які здатні активувати процес гідролізу нітридів заліза. Як робоча гіпотеза передбачалося, що навіть низькі концентрації $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ здатні надати ініціюючий вплив на гідроліз нітридів заліза з залученням в механізм взаємодії кисню повітря (реакції 1 – 3):

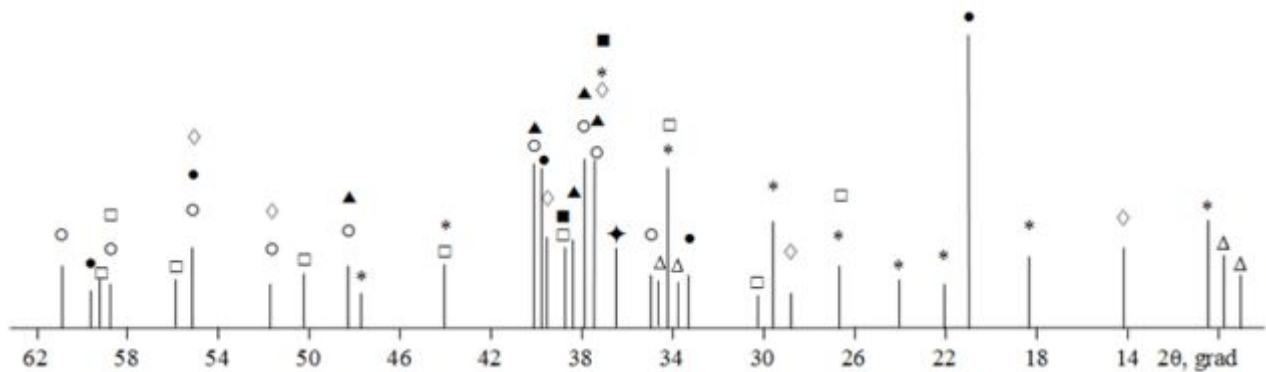


В результаті досліджень експериментально доведена ефективність добавки $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ для зниження емісії аміаку при експлуатації будівельних матеріалів і

конструкцій за рахунок запропонованого механізму впливу цієї добавки в понад низьких концентраціях (0,025 мас. %) на ранню емісію аміаку з портландцементу з паралельним розвитком пластифікуючого і гідрофобізуючого ефектів. Встановлено, що на відміну від зразків на основі бездобавочного портландцементу, які вбирають розміщену на їх поверхню краплю води протягом декількох секунд, зразки з добавкою $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ не змочуються водою, а крапля води на їх поверхні не здатна проникати в структуру цементного каменю до повного її випаровування. Виявлений ефект трактується з позицій того, що реакції гідролізу відносяться до окисно-відновних і можуть впливати на формування подвійного електричного шару гідратованих цементних частинок аж до перезарядки і зміни знака ζ -потенціалу при коагуляційно-кристалізаційних процесах за механізмом електрогетерогених взаємодій.

З метою підвищення міцнісних характеристик портландцементного каменю розроблено комплексну добавку (з умовною назвою НКФН) на основі сумішей електролітів, яка включає азотнокислий кальцій, гексаметафосфат і триполіфосфат натрію, для одержання матеріалів з портландцементних композицій, що характеризуються малою емісією шкідливих речовин з поверхні і, як наслідок, підвищеною екологічністю. Встановлено, що застосування розробленої комплексної добавки представляється перспективним відповідно до надання модифікуючого впливу на процеси гідратаційного тверднення і набуття міцності твердіючих композицій (збільшення $\Delta\sigma_{\text{ст.28 діб}}$ більш ніж на 55 %). Рівень інтенсифікації набору міцності до 7 діб тверднення перевищує значення, характерні для бездобавочної композиції у віці 28 діб на 45 %.

Згідно з даними рентгенофазового аналізу (рис. 3) встановлено, що добавка сприяє більш повній гідратації основних клінкерних мінералів і додатковому утворенню тоберморітоподібних фаз різного ступеня кристалічності і основності, а також утворення AF_m - і AF_t - фаз з характерною морфологією кристалів, що свідчить про підвищення міцності цементного каменю.



* – $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$, • – $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ○ – Ca_3SiO_5 , ▲ – Ca_2SiO_4 ,
 ■ – $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, ◇ – $\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})_2\text{O}_5$, □ – CaCO_3 ,
 Δ – тоберморітоподібні фази, ◆ – AF_m -фаза

Рисунок 3 – Штрих-рентгенограма гідратованого портландцементу з оптимальним складом комплексної добавки у віці 28 діб

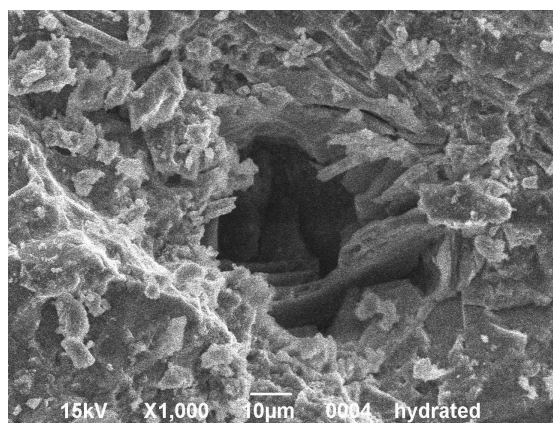
У результаті дослідження потенціометричних вимірювань в реакційній системі “портландцемент – вода – добавка” встановлено закономірності та особливості впливу кожної з досліджуваних добавок, що входять до складу комплексної добавки, на процеси гідратаційного структуро- і фазоутворення в портландцементі в ранні терміни тверднення. З результатів вимірювань (рН, $C_{[OH-]}$, t , ORP) видно, що вже в момент початкового виміру ($\tau = 0$) значення параметрів змінилися в порівнянні з калібрувальними, що свідчить про дуже швидке протікання реакцій гідратації відразу після замішування портландцементу досліджуваним розчином і узгоджується з загальними закономірностями тверднення. В системі “портландцемент – вода” характер залежностей (рН, $C_{[OH-]}$, ORP) досить монотонний, а температура швидко встановлюється в момент початку вимірів і залишається незмінною протягом усього часу експерименту. Ряд особливостей гідратації портландцементу в присутність досліджуваної добавки встановлений при потенціометричних дослідженнях – диспергація цементних частинок до 15 хвилин гідратації і ініціювання гідратації екзотермічних реакцій за участю алюмінатних і алюмоферритних клінкерних мінералів на ранніх стадіях гідратації, що зумовлює сприятливі умови для утворення кристалогідратів столбчатої і голчастої морфології. Відзначено, що взаємне розташування окремих фаз в кристалогідратних зростках цементного каменю, а також характер пористості і мікроструктури якісно корелює зі змінами значень параметрів (рН, $C_{[OH-]}$, t) досліджуваних систем, закономірно проявляючись в пізні терміни тверднення цементного каменю у підвищенні фізико-механічних властивостей.

Результати електронної мікроскопії (рис. 4) показують, що цементний камінь з комплексною добавкою має більш щільну структуру, що підтверджує підвищений ступінь гідратації портландцементу і заростання пор гідратними сполуками зі зменшенням і мікроармуванням їх об'ємів, що має важливе значення для омонолічування каменю і синтезу його міцності.

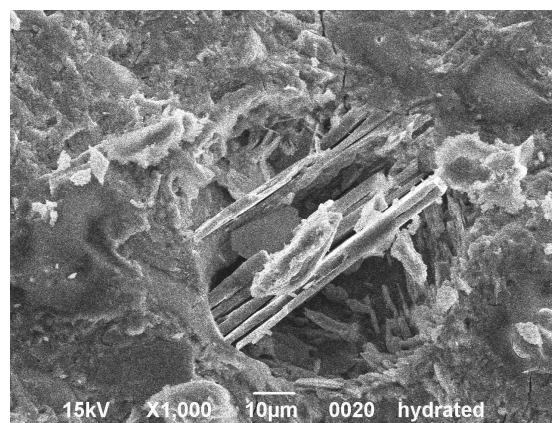
Відоображається типова (світла) облямівка мікрочастинок портландитом і тоберморітоподібними фазами (рис. 4, а) які мають характерний голчастий габітус і вихід мікрочастинок всередину порового простору. Подібна особливість сприяє рекристалізації дрібних частинок, самоармуванню мікроструктури і заповнення пор, не викликаючи механічних напружень. Чітко видно характер зрощення бічними гранями довгастих одиничних кристалів, що складають основу щільної структури міжпорових перегородок. У великих порах (до 60 мкм в діаметрі) внутрішня поверхня покрита численними, в тому числі довгими тонкими кристалами еtringітоподібних фаз, що з'єднують протилежні стінки (рис. 4, б) і видно характерний для голчастих кристалів тип зрощення з типовими сходинками гвинтових дислокацій, розгортаючи зростки в результаті компенсації різниці параметрів і розорієнтування кристалічних ґраток вихідних кристалів. Ребра довгастих кристалів забезпечують їм підвищену жорсткість в місцях защемлення дефектами внутрішньої поверхні пор. Такі морфологічні особливості вказують на додаткові резерви міцності матеріалу при сприйнятті зовнішніх механічних навантажень.

Спостерігається (рис. 4, в) хаотичне розташування частинок кристалогідратних CSH-фаз, які є основним компонентом для росту грані кристалу і по мірі

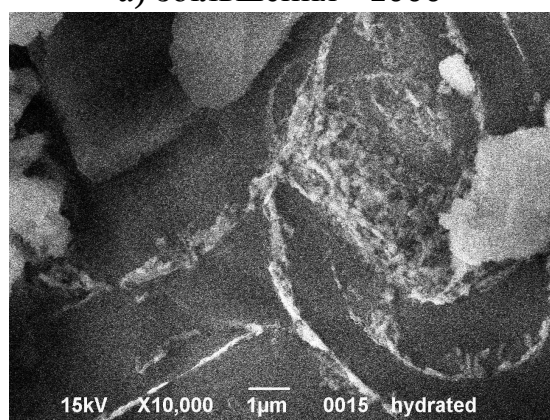
формування її площини залишаються в формі аморфних скупчень лише на зовнішніх границях кожного шару.



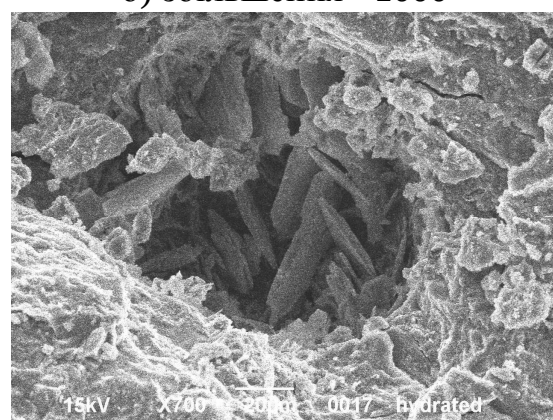
а) збільшення $\times 1000$



б) збільшення $\times 1000$



в) збільшення $\times 10000$



г) збільшення $\times 700$

Рисунок 4 – Поверхні відколу портландцементного каменю з комплексною добавкою при різному збільшенні за результатами скануючої електронної мікроскопії

Пластинчасті і голчасті кристали AF_m - і AF_t - фаз мають більш темне забарвлення і часто зустрічаються як своєрідний заповнювач в великих порах (рис. 4, г). Лише на кутах таких табличчастих кристалів спостерігаються світлі облямівки тоберморітоподібних фаз.

У п'ятому розділі представлено результати апробації розроблених цементвмісних композицій з модифікуючими добавками і запропоновано рішення щодо застосування досліджуваних добавок в умовах експлуатації.

Для застосування в будівельній галузі та вогнетривкому виробництві розроблено і запропоновано комплексну добавку на основі кремнеземвмісних відходів і вибраних інгредієнтів в оптимальних співвідношеннях. Добавка забезпечує високу рухливість сумішей і підвищене значення границі міцності при стиску зразків бетонів ($\sigma_{ст. 28 д\text{іб}}$ до 55 МПа) і вогнетривких неформованих мас ($\sigma_{ст. 28 д\text{іб}}$ – 59 – 62 МПа в залежності від складу).

Випущено дослідно-експериментальну партію вогнетривкого торкретбетону з використанням розробленої добавки Sh-2 і впроваджено у виробництво

склад сухої суміші для торкретмас комплектування різних зон футерування проміжних ковшів киснево-конвертерного виробництва сталі на ПАТ “КВЗ” (м. Дружківка, Донецька обл.).

Розроблено і застосовано цементвмісні композиції з використанням синтезованої добавки Sh-2 на ТОВ “Радіопром” (м. Харків) і комплексної добавки НКФН на ТОВ НВП “ДОМІНАНТА” та проведено з позитивним ефектом випробування і роботи по бетонуванню фундаментів.

У додатках наведено акт випуску дослідно-експериментальної партії вогнетривкого торкретбетону, акт впровадження сухої суміші для торкретмас на глиноземистому цементі, акти випуску експериментальної партії, досліджень портландцементу модифікованого комплексною добавкою та впровадження у промисловість, довідка про впровадження у навчальний процес, список публікацій здобувача за темою дисертації.

ВИСНОВКИ

В результаті виконання дисертаційної роботи вирішено науково-практичну задачу по розробці рецептурно-технологічних параметрів отримання для неформованих мас цементвмісних композицій з використанням фізико-хімічних особливостей модифікуючих добавок, які сприяють формуванню щільної і міцної структури цементного каменю і забезпечують покращення експлуатаційних властивостей. Проведений комплекс теоретичних та експериментальних досліджень дозволяє сформулювати наступні висновки:

1. Синтезовано добавки полікарбоксилатного типу на основі акрилової кислоти спільно з іншими ненасиченими кислотами та їх похідними та сульфованого полістиролу, передбачаючи простоту промислового освоєння технології, знижуючи їх собівартість по відношенню до відомих суперпластифікаторів, що застосовуються в даний час.

Розроблено цементвмісні композиції з використанням синтезованих полікарбоксилатних добавок на основі поліакрилової кислоти, поліакрилату натрію, натрієвої солі продукту сополімерізації акрилової кислоти і малеїнового ангідриду, а також сульфованого полістиролу та встановлено вплив на сумісність і ефективність їх дії на гідратаційну активність цементів. Визначена раціональна кількість добавок (0,01 – 0,1 мас. % – для портландцементних композицій; 0,03 мас. % – для високоглиноземистих композицій), які забезпечують збільшення ранньої ($\Delta\sigma_{ст.}$ на 27 – 71 %) та марочної ($\Delta\sigma_{ст.}$ на 12 – 33 %) міцності модифікованих цементів. Встановлено, що в основі механізму зміцнення портландцементного каменю лежать зміни характеру формування кристалогідратних зростків, якісні та кількісні зміни умов кристалізації основних фаз, в тому числі в співвідношеннях поліморфних модифікацій карбонатів кальцію, які кристалізуються (арагоніту і ватеріту на фоні еквівалентної кількості кальциту). Виявлено вплив катіонів лужних металів на повноту гідратаційних процесів і досягнення високих характеристик міцності цементного каменю на високоглиноземистому цементі.

2. Досліджено можливість використання кремнеземвмісних відходів, що утворюються при переробці низькосортної фосфоровмісної сировини в фосфо-

рні добрива та встановлено еколого-економічну доцільність їх застосування як модифікаторів у цементних композиціях. Показано значення ефектів в зменшенні кількості цементу (від 5 % до 16 %), підвищення щільності і міцності цементного каменю ($\Delta\sigma_{ст.}$ на 25 – 60 % – для портландцементних композицій; $\Delta\sigma_{ст.}$ на 27 % – для високоглиноземистих композицій). Встановлено, що підвищення міцності цементного каменю з введеними добавками обумовлено структурно-фазовими змінами в процесі гідратаційного тверднення. Наявність компонентів у складі досліджуваних добавок та їх участь сприяє прояві синергетичного ефекту на ущільнення структури і підвищення міцності цементного каменю.

3. Термодинамічними розрахунками спрогнозовано можливість утворення нітридів заліза при отриманні портландцементного клінкеру, які можуть бути джерелами шкідливих для життєдіяльності людей виділень аміаку з будівельних матеріалів і конструкцій, виготовлених із застосуванням портландцементу. Експериментально доведена ефективність дії добавки $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ для зниження екологічного ризику, що має соціально-екологічне значення при експлуатації будівельних виробів, за рахунок встановленого механізму впливу цієї добавки в наднизьких концентраціях (0,025 мас. %) на ранню емісію аміаку з паралельним розвитком пластифікуючого і гідрофобізуючого ефектів портландцементного каменю.

4. Розроблено та оптимізовано комплексну добавку на основі сумішей електролітів (азотнокислий кальцій, гексаметафосфат і триполіфосфат натрію) для одержання матеріалів з портландцементних композицій, які характеризуються покращеними експлуатаційними властивостями та малою емісією шкідливих речовин з поверхні і, як наслідок, підвищеною екологічністю. Встановлено, що в присутності комплексної добавки рівень інтенсифікації набору міцності перевищує значення, які характерні для портландцементної композиції без добавок у віці 28 діб більш ніж на 55 %. Виявлено потенціометричні залежності і мікроструктурні особливості процесів фазоутворення при гідратації портландцементу в присутності комплексної добавки і окремих її компонентів. Відзначено, що взаємне розташування окремих фаз в кристалогідратних зростках цементного каменю, а також характер пористості і мікроструктури якісно корелює зі змінами значень параметрів (pH , $\text{C}_{[\text{OH}^-]}$, t) досліджуваних систем, закономірно проявляючись в пізні терміни тверднення цементного каменю у підвищення фізико-механічних властивостей.

Сучасними методами фізико-хімічного аналізу встановлено, що розроблена комплексна добавка сприяє більш повній гідратації основних клінкерних фаз і додатковому утворенню тоберморітоподібних фаз різного ступеня кристалічності і основності, а також утворення AF_m - і AF_t - фаз з характерною морфологією кристалів. Цементний камінь з комплексною добавкою має більш щільну структуру, що підтверджує підвищений ступінь гідратації портландцементу і заростання пор гідратними сполуками зі зменшенням і мікроармуванням їх об'ємів, що має важливе значення для омонолічування каменю і синтезу його міцності.

5. Теоретично обґрунтовано та експериментально доведено можливість одержання неформованих мас на основі портландцементу і глиноземистого це-

менту із застосуванням розроблених полікарбоксилатних добавок, кремнезем-вмісних добавок техногенного походження, добавок-електролітів і їх комбінацій у встановлених кількісних співвідношеннях, що дозволило цілеспрямовано регулювати процеси гідратації, тверднення і управляти формуванням фізико-хімічних властивостей цементного каменю.

В результаті проведення практичної апробації розроблених цементвмісних композицій з модифікуючими добавками в умовах експлуатації випущено дослідно-експериментальну партію вогнетривкого торкретбетону і впроваджено у виробництво склад сухої суміші для торкретмас із застосуванням добавки Sh-2 на ПАТ “КВЗ” (м. Дружківка, Донецька обл.). Розроблені цементвмісні композиції з використанням добавки Sh-2 і комплексної добавки НКФН апробовані з позитивним результатом на ТОВ “Радіопром” (м. Харків) та ТОВ НВП “ДОМІНАНТА” (м. Костянтинівка, Донецька обл.). Теоретичні і практичні результати дисертаційного дослідження впроваджені в практику навчального процесу кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ “ХП”.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Шумейко В.Н. Теоретическое обоснование возможности образования нитридов железа при получении портландцементного клинкера / [Шабанова Г.Н. Логвинков С.М., Корогодская А.Н., Христин Е.В., Шумейко В.Н.] // Новітні технології, обладнання та системи управління у будівництві: Колективна монографія; під загальною ред. В.П. Сопова. – Харків: ХНУБА, 2016. – С. 34 – 41 (150 с.).

Здобувачем представлені результати теоретичних та експериментальних досліджень щодо утворення нітридів заліза при отриманні портландцементного клінкера.

2. Шумейко В.Н. Влияние суперпластифицирующих поликарбоксилатных добавок на физико-механические свойства высокоглиноземистого цемента / [С.М. Логвинков, Г.Н. Шабанова, В.Н. Шумейко, Вернигора Н.К., Цапко Н.С., Дистанов В.Б., Шаповалов В.П.] // Вісник Національного технічного університету “ХП”. Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Харків: НТУ “ХП”, 2006. – Вип. 43. – С. 143 – 152.

Здобувачем експериментально визначено вплив розробленої полікарбоксилатної добавки на фізико-механічні властивості високоглиноземистого цементу та проаналізовано фазовий склад продуктів гідратації.

3. Шумейко В.Н. Определение термо-механических свойств неформованных огнеупоров для сталеразливочных ковшей / [Логвинков С.М., Вернигора Н.К., Шабанова Г.Н., Шумейко В.Н., Цапко Н.С.] // Вісник Національного технічного університету “ХП”. Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Харків: НТУ “ХП”, 2007. – Вип. 31. – С. 118 – 123.

Здобувачем визначено основні фізико-механічні властивості розроблених бетонних матеріалів.

4. Шумейко В.Н. Влияние акрилостирольных добавок на физико-механические свойства портландцемента / [Шумейко В.Н., Шабанова Г.Н.,

Логвинков С.М., Дистанов В.Б.] // Вісник Національного технічного університету “ХПІ”. Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2008. – Вип. 41. – С. 129 – 135.

Здобувачем визначено фізико-механічні властивості цементу з розробленими добавками на основі сульфованого акрилостирольного сополімеру.

5. Шумейко В.Н. Синтез полиакриловой добавки и ее влияние на гидратационную активность портландцемента / [Шумейко В.Н., Шабанова Г.Н., Дистанов В.Б., Болдырева Н.П., Быканов С.Н.] // Вісник Національного технічного університету “ХПІ”. Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2009. – Вип. 24. – С. 7 – 13.

Здобувачем визначено вплив на гідратаційну активність зразків цементного каменя з розробленими добавками на основі поліакрилової кислоти.

6. Шумейко В.Н. Утилизация отходов, образующиеся при переработке низкосортного фосфорсодержащего сырья / [Шабанова Г.Н., Шумейко В.Н., Рыщенко И.М., Савенков А.С., Белогур И.С.] // Экология и промышленность. – Харьков: УкрГНТЦ “Энергосталь”, 2010. – № 1. – С. 62 – 66.

Здобувачем встановлено ефективність дії відходів, які утворюються при переробці низькосортної фосфоровмісної сировини на гідратаційну активність портландцементу.

7. Шумейко В.Н. Отходы производства фосфорных удобрений – эффективный материал для использования в цементной промышленности / [Шумейко В.Н., Шабанова Г.Н., Рыщенко И.М., Савенков А.С., Белогур И.С.] // Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка. – К.: Знання, 2010. – Вип. 35. – С. 39 – 43.

Здобувачем визначено міцнісні характеристики портландцементного каменя з використанням відходів виробництва фосфорних добрив.

8. Шумейко В.Н. Исследование влияния фосфорсодержащих отходов на физико-механические свойства портландцемента / [Шумейко В.Н., Шабанова Г.Н., Рыщенко И.М., Бондаренко Т.С.] // Збірник наукових праць ВАТ “УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного”. – Харків: Каравела, 2010. – № 110. – С. 531 – 536.

Здобувачем визначено фізико-механічні властивості портландцементу з різною кількістю використання відходів виробництва фосфорних добрив.

9. Шумейко В.Н. Эффективность влияния поликарбоксилатных добавок на гидратационную активность портландцемента / [Шумейко В.Н., Шабанова Г.Н., Ткачева З.И., Бондаренко Т.С.] // Керамика: наука и жизнь. – К.: Укрпринтком, 2011. – № 1 (11). – С. 23 – 30.

Здобувачем проаналізовано фазовий склад продуктів гідратації портландцементної композиції з використанням розроблених полікарбоксилатних добавок.

10. Шумейко В.Н. Оптимизация вида и количества комплексной добавки, повышающей прочностные характеристики портландцементного камня / Шабанова Г.Н., Шумейко В.Н., Рыщенко И.М., Миргород О.В., Лигезин С.Л.] // Вісник Національного технічного університету “ХПІ”. Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2014. – Вип. 53 (1095). – С. 153 – 160.

Здобувачем обґрунтовано співвідношення вибраних компонентів у складі комплексної добавки за результатами фізико-механічних властивостей.

11. Шумейко В.Н. Влияние добавок-электролитов на физико-механические свойства портландцемента / Шабанова Г.Н., Шумейко В.Н., Литвинов Д.А. // Вісник Національного технічного університету “ХПІ”. Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2015. – Вип. 50 (1159). – С. 114 – 121.

Здобувачем досліджено фізико-механічні властивості цементного каменя з використанням добавок-електролітів.

12. Шумейко В.Н. Влияние добавки азотнокислого кальция на эмиссию аммиака из цементного камня / [Шабанова Г.Н., Логвинков С.М., Школьников Т.В., Шумейко В.Н.] // Збірник наукових праць Українського державного університету залізничного транспорту. – Харків: УкрДУЗТ, 2016. – Вип. 162. – С. 189 – 201.

Здобувачем проведено розрахунки геометро-топологічних характеристик будови системи $Fe - C - N_2 - O_2$ та досліджено вплив азотнокислого кальцію на інтенсифікацію емісії аміаку при гідратації портландцементного каменя.

13. Шумейко В.Н. Электрокинетические и микроструктурные особенности гидратации портландцемента в присутствии добавок в воде затворения / [Шумейко В.Н., Шабанова Г.Н., Логвинков С.М., Корогодская А.Н., Нагорный А.О.] // Вісник Національного технічного університету “ХПІ”. Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2016. – Вип. 35 (1207). – С. 14 – 24.

Здобувачем проаналізовано електрокінетичні та мікроструктурні особливості гідратації портландцементу в присутності добавок-електролітів.

14. Шумейко В.Н. Сравнительный анализ экологических рисков от эмиссии аммиака при производстве и эксплуатации бетонных изделий / [Логвинков С.М., Попенко Г.С., Шабанова Г.Н., Шумейко В.Н.] // Вісник Національного технічного університету “ХПІ”. Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2017. – Вип. 48 (1269). – С. 58 – 62.

Здобувачем розглянуто порівняльну оцінку екологічних ризиків негативного впливу аміаку на всіх стадіях його емісії.

15. Шумейко В.Н. Термодинамическое обоснование использования алюмомагнезимальной шпинели в составе низкоцементных огнеупорных бетонов / [Логвинков С.М., Вернигора Н.К., Шабанова Г.Н., Шумейко В.Н., Шаповалов В.П.] // Новые огнеупоры. – М.: Фолиум, 2008. – № 2. – С. 56 – 60.

Здобувачем проведено розрахунки реакцій в системі $CaO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ за участю алюмомагнезимальної шпинелі.

16. Shumejko V.N. Complex modifying additives with application of the silica-containing waste for Portland cement compositions / [Logvinkov S.M., Shabanova G.N., Shumejko V.N., Kryvtsova N.K.] // FIB – Sammlung von Beiträgen. – Weimar, Bundesrepublik, Deutschland. – Weimar, 2012. – Band 1. – S. 923 – 928.

Здобувачем аналізовано результати експериментальних даних та визначено раціональні комбінації розроблених добавок з кремнеземвмісними відходами та доцільна їх кількість у складах комплексних модифікаторів.

17. Шумейко В.Н. Исследование минеральных добавок к композициям на основе высокоглиноземистого цемента методом инфракрасной фурье-спектроскопии / [Логвинков С.М., Шумейко В.Н., Шабанова Г.Н., Корогодская А.Н., Рыщенко И.М., Остапенко И.А.] // Огнеупоры и техническая керамика. – М.: Меттекс, 2012. – № 10. – С. 16 – 23.

Здобувачем розглянуто особливості протікання процесів гідратації цементів на основі алюмінатів кальцію.

18. Шумейко В.Н. Ресурсосберегающая технология гидроизоляционной композиции для бетонных строительных конструкций и сооружений / [Логвинков С.М., Шумейко В.Н., Шабанова Г.Н., Цапко Н.С., Ивашура А.А., Кобзин В.Г., Борисенко О.Н.] // Техника и технология силикатов. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015. – Т. 22. – № 3. – С. 24 – 30.

Здобувачем визначено можливість заміни в складі гідроізоляційної композиції тонкодисперсного кварцового піску та частини компонентів хімічної добавки кремнеземвмісними відходами фосфорних добрив.

19. Shumejko V. Phase composition and strength of cement stone with a complex additive / Shabanova G., Korohodska A., Shumejko V. // Reliability and Durability of Railway Transport Engineering Structures and Buildings. – Ulis Cedex (France), 2017. – Vol. 116 (01014). – 6 p.

Здобувачем досліджено вплив фазового складу на властивості модифікуючого портландцементу комплексною добавкою.

20. Пат. 74792 Україна, МПК⁷ С 04 В 22/06 (2006.01), С 04 В 24/24 (2006.01), С 04 В 28/02 (2006.01), С 04 В 35/66 (2006.01), С 04 В 103/32 (2006.01). Комплексна домішка для вогнетривких неформованих мас та бетонів / Логвинков С.М., Шумейко В.М., Шабанова Г.М., Корогодська А.М., Кривцова Н.К., Христич О.В.; заявник та патентовласник НТУ “ХПІ”. – № u201205200; заявл. 27.04.2012; опубл. 12.11.2012, Бюл. № 21.

Здобувачем визначено фізико-механічні та технічні властивості вогнетривких мас та бетонів.

21. Пат. 91550 Україна, МПК⁷ С04В 22/06 (2006.01), С04В 28/04 (2006.01). В'язуче / Шабанова Г.М., Шумейко В.М., Рищенко І.М., Савенков А.С.; заявник та патентовласник НТУ “ХПІ”. – № u 2014 00797; заявл. 28.01.2014; опубл. 10.07.2014, Бюл. № 13.

Здобувачем досліджено міцнісні властивості зразків в'язучих композицій.

22. Шумейко В.Н. Синтез и исследование гидрофильных сополимеров для улучшения реологических свойств цементов / Шумейко В.Н. // IX конф. молодых ученых та студентів-хіміків південного регіону України, 16 – 17 жовтня 2006 р.: тези доп. – Одеса, 2006. – С. 75.

23. Шумейко В.Н. Синтез и исследование сульфированного полистирола для использования в качестве суперпластификатора строительных материалов / Шумейко В.Н., Лисовая Е.С. // X конф. молодых ученых та студентів-хіміків південного регіону України, 16 – 17 жовтня 2007 р.: тези доп. – Одеса, 2007. – С. 62.

Здобувачем синтезовано полістирольні добавки та досліджено можливість використання їх в якості суперпластифікатору для будівельних матеріалів.

24. Шумейко В.Н. Исследование влияния сульфированных акрилоستيrolьных добавок на прочностные характеристики цемента / [Пастух А.В., Шумейко В.Н., Шабанова Г.Н., Дистанов В.Б.] // Современные технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов: I Междунар. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, 23 – 24 марта 2009 г.: тезисы докл. – Харьков, 2009. – С. 55.

Здобувачем розглянуто особливості протікання процесів гідратації цементів з використання сульфованих акрилостиrolьних добавок.

25. Шумейко В.М. До питання про отримання пластифікуючої добавки на основі поліакрилової кислоти / Шумейко В.М., Шабанова Г.М., Болдирева Н.П. // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: XVII Міжнар. наук.-практ. конф., 20 – 22 травня 2009 р.: тези доп. – Ч. 1. – Харків, 2009. – С. 601.

Здобувачем проаналізовано та розроблено методика отримання пластифікуючої добавки на основі поліакрилової кислоти.

26. Шумейко В.Н. Синтез и исследование полиакриловой кислоты и сополимеров на ее основе для использования в качестве суперпластификаторов портландцемента / Шумейко В.Н., Лисовая Е.С., Артюшенко Л.С. // XII конф. молодых ученых та студентів-хіміків південного регіону України, 7 – 8 грудня 2009 р.: тези доп. – Одеса, 2009. – С. 66.

Здобувачем синтезовано добавки на основі поліакрилової кислоти і сополімерів на її основі для модифікування бездобавочного портландцементу з проведенням експериментальної перевірки їх сумісності.

27. Шумейко В.М. Дослідження міцнісних характеристик портландцементу, модифікованого хімічними добавками / Шумейко В.М., Шабанова Г.М., Костиркін О.В. // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: XVIII Міжнар. наук.-практ. конф., 12 – 14 травня 2010 р.: тези доп. – Ч. 2. – Харків, 2010. – С. 273.

Здобувачем проведено дослідження ефективності використання синтезованої добавки на основі сополімеру акрилової кислоти та малеїнового ангідриду.

28. Шумейко В.Н. Использование отходов химической промышленности в строительной индустрии / [Шумейко В.Н., Шабанова Г.Н., Рыщенко И.М., Бондаренко Т.С.] // Физико-химические проблемы в технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов: Междунар. науч.-техн. конф., 20 – 23 сентября 2010 г.: тезисы докл. – Харьков: Каравелла, 2010. – С. 155 – 156.

Здобувачем досліджено та проаналізовано фазовий склад продуктів гідратації портландцементного каменю з використанням кремнеземісних відходів.

29. Шумейко В.Н. Синергетическое влияние суперпластификаторов различного типа на гидратационные процессы цементов / Шумейко В.Н. // XIII конф. молодых ученых та студентів-хіміків південного регіону України, 3 – 5 листопада 2010 р.: тези доп. – Одеса, 2010. – С. 66.

30. Шумейко В.Н. Использование отходов химической промышленности в композициях на высокоглиноземистых цементах / Шумейко В.Н., Шабанова Г.Н., Рыщенко И.М. // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія,

освіта, здоров'я: XIX Міжнар. наук.-практ. конф., 1 – 3 червня 2011 р.: тези доп. – Ч. 2. – Харків, 2011. – С. 271.

Здобувачем показано доцільність використання кремнеземвмісних відходів в композиції з високоглиноземистим цементом за результатами експериментальних досліджень.

31. Шумейко В.Н. Модифицирование портландцемента химическими добавками / Шумейко В.Н., Шабанова Г.Н., Лигезин С.Л. // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: XXII Міжнар. наук.-практ. конф., 15 – 17 жовтня 2014 р.: тези доп. – Ч. 2. – Харків, 2014. – С. 305.

Здобувачем проаналізовано результати експериментів по дослідженню гідратаційної активності портландцементу з добавкою азотнокислого кальцію.

32. Шумейко В.Н. Прочностные характеристики цементного камня в присутствии фосфатсодержащих добавок / Шумейко В.Н., Шабанова Г.Н. // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: XXIV Міжнар. наук.-практ. конф., 18 – 20 травня 2016 р.: тези доп. – Ч. 2. – Харків, 2016. – С. 239.

Здобувачем досліджено вплив фосфатовмісних добавок на гідратаційну активність цементу і обґрунтовано співвідношення компонентів у розчині.

33. Шумейко В.Н. Оптимизация цементсодержащей композиции с модифицирующими добавками / Шабанова Г.Н., Корогодская А.Н., Шумейко В.Н. // Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд та будівель на залізничному транспорті: 6-а Міжнар. наук.-техн. конф., 19 – 21 квітня 2017 р.: тези доп. – Харків: УкрДУЗТ, 2017. – С. 36 – 38.

Здобувачем розроблено та досліджено портландцементну композицію з комплексною добавкою на основі сумішей електролітів для отримання матеріалів з підвищеними експлуатаційними властивостями та екологічністю.

АНОТАЦІЇ

Шумейко В.М. Цементвмісні композиції з модифікуючими добавками для неформованих мас. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів. – Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, Харків, 2018 р.

Дисертаційна робота присвячена вирішенню науково-практичної задачі по розробці рецептурно-технологічних параметрів отримання неформованих мас цементвмісних композицій з використанням фізико-хімічних особливостей модифікуючих добавок, які сприяють формуванню щільної і міцної структури цементного каменю і забезпечують покращення експлуатаційних властивостей.

За удосконаленою методикою синтезовано полікарбоксилатні добавки, знижуючи їх собівартість по відношенню до відомих суперпластифікаторів і встановлено перспективність їх використання в цементвмісних композиціях для отримання матеріалів з підвищеними фізико-механічними властивостями.

Досліджено кремнеземвмісні відходи, які утворюються при виробництві фосфоровмісних добрив, та показано еколого-економічну доцільність і можливість часткової заміни різних видів цементів.

Термодинамічними розрахунками спрогнозовано можливість утворення нітридів заліза при отриманні портландцементного клінкеру, які можуть бути джерелами шкідливих для життєдіяльності людей виділень аміаку з будівельних матеріалів і конструкцій, виготовлених із застосуванням портландцементу. Розроблено та оптимізовано комплексну добавку на основі сумішей електролітів, яка передбачає зниження відповідних ризиків та отримання матеріалів з підвищеними експлуатаційними властивостями і екологічністю.

В результаті проведених випробувань встановлено, що цементвмісні композиції з розробленими і всебічно дослідженими модифікуючими добавками є перспективними для застосування їх в різних галузях промисловості, які були апробовані з позитивним результатом, а результати досліджень впроваджені у практику навчального процесу.

Ключові слова: цементні композиції, хімічні та мінеральні добавки, , оптимізація складу, сумісність, цементний камінь, гідратація, міцність, мікроструктура, емісія аміаку, термодинамічні розрахунки.

Шумейко В.Н. Цементсодержащие композиции с модифицирующими добавками для неформованных масс. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание научной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – технология тугоплавких неметаллических материалов – Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”, Харьков, 2018 г.

Диссертационная работа посвящена решению научно-практической задачи по разработке рецептурно-технологических параметров получения неформованных масс цементсодержащих композиций с использованием физико-химических особенностей модифицирующих добавок, которые способствуют формированию плотной и прочной структуры цементного камня и обеспечивают улучшение эксплуатационных свойств.

По усовершенствованной методике синтезированы поликарбоксилатные добавки, снижая их себестоимость по отношению к известным суперпластификаторам и установлена перспективность их применения в цементных композициях для получения материалов с повышенными физико-механическими свойствами.

Исследованы кремнеземсодержащие отходы, которые образуются при производстве фосфорных удобрений. Установлена возможность и эколого-экономическая целесообразность использования кремнеземсодержащих отходов в качестве минеральных добавок для цементных композиций и показано значение эффектов в частичной замене разных видов цементов.

Термодинамическими расчетами спрогнозирована возможность образования нитридов железа при получении портландцементного клинкера, которые могут быть источниками вредных для жизнедеятельности людей выделений аммиака из строительных материалов и конструкций, изготовленных с приме-

нением портландцемента и предложено решение по разработке специальных мероприятий снижения эмиссии аммиака путем введения добавок.

Экспериментально доказана эффективность действия добавки $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ для снижения экологического риска с параллельным развитием пластифицирующего и гидрофобизирующего эффектов, что обосновало целесообразность использования азотнокислого кальция в составе комплексной добавки.

Разработана и оптимизирована комплексная добавка на основе смесей электролитов, которая предусматривает снижение соответствующих рисков, что имеет социально-экологическое значение при эксплуатации строительных материалов, придавая материалам повышенные эксплуатационные свойства.

Экспериментально установлены составы цементсодержащих композиций с исследуемыми модифицирующими добавками, в присутствии которых во время гидратации цемента формируется более плотная структура, и, как следствие повышается прочность цементного камня (увеличение ранней $\Delta\sigma$ сжатия до 25 и 70 % и марочной $\Delta\sigma$ сжатия до 27 и 60 % для высокоглиноземистых и портландцементных композиций, соответственно).

Комплексом проведенных исследований установлены физико-химические особенности гидратации модифицированных цемента.

В результате проведенных испытаний установлено, что цементсодержащие композиции с разработанными и всесторонне исследованными модифицирующими добавками являются перспективными для применения их в разных отраслях промышленности, которые были апробированы с позитивным результатом, а результаты исследований внедрены в практику учебного процесса.

Ключевые слова: цементные композиции, химические и минеральные добавки, оптимизация состава, совместимость, цементный камень, гидратация, прочность, микроструктура, эмиссия аммиака, термодинамические расчеты.

Shumeiko V.N. Cement-Containing Compositions with Modifying Additives for Unmolded Masses. – Manuscript.

Thesis for the degree of candidate of technical sciences in specialty 05.17.11 – Technology of refractory nonmetallic materials. – National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Kharkiv, 2018.

The thesis is devoted to the solution of the scientific hands-on problem related to the development of formulation technology parameters required to obtain unmolded masses of cement-containing compositions using physical and chemical peculiarities of modifying additives that contribute to the formation of a dense and firm structure of the cement stone and improve service properties.

Using the sophisticated technique we synthesized polycarboxylated additives that have a reduced cost price in comparison with the known superplasticizers and defined the prospects of their use for cement-containing compositions to create the materials with improved physical-&-mechanical properties.

The silica-containing waste that is formed during the production of phosphor-containing fertilizers has been studied and the ecologic and economic appropriateness and a possibility of a partial replacement of the different types of cement have been shown.

Thermodynamic computations were done to predict a possibility of the formation of iron nitrides when producing the Portland cement clinker that can be a source of ammonia harmful for the vital activities of people that is released by the construction materials and structures manufactured using Portland cement and the solution was suggested as for the development of special measures taken to reduce the ammonia emission through the introduction of additives. A complex electrolyte mixture-based additive was developed and optimized that anticipates a reduction of appropriate risks and production of the materials with improved service properties and environmental compatibility.

The tests carried out showed that the cement-containing compositions with developed and comprehensively studied modifying additives are rather promising for the use by different industry branches. The tested additives gave a positive outcome and the research data were accepted for the teaching process practice.

Keywords: cement compositions, chemical and mineral additives, composition optimization, compatibility, cement stone, hydration, strength, microstructure, ammonia emission, and thermodynamic computations.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Allyan' or similar, located at the bottom right of the page.

Формат 60x84/16. Ум. друк. арк. 0.9. Тир. 100 прим. Зам. № 404-18.
Підписано до друку 19.12.2018. Папір офсетний.

Надруковано з макету замовника у ФОП Бровіна О.В.
61022, м. Харків, вул. Трінклера, 2, корп. 1, к. 19. Т. (057) 758-01-08, (066) 822-71-30
Свідоцтво про внесення суб'єкта до Державного реєстру
видавців та виготовників видавничої продукції серія ДК 3587 від 23.09.09 р.
