ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
БУДІВНИЦТВА ТА АРХІТЕКТУРИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ШЕПТУН Сергій Юрійович

УДК 666.972.16

**ДИСЕРТАЦІЯ**

# СУХІ СУМІШІ НА ОСНОВІ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТУ ТА МІНЕРАЛЬНИХ ДОБАВОК ДЛЯ НАЛИВНИХ ПІДЛОГ ПІДВИЩЕНОЇ ЗНОСОСТІЙКОСТІ

05.23.05 – будівельні матеріали та вироби

19 – архітектура та будівництво

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело
С. Ю. Шептун

Науковий керівник: Казімагомедов Ібрагім Емірчубанович
кандидат технічних наук, доцент

Харків – 2018

# АНОТАЦІЯ

Шептун С. Ю. Сухі суміші на основі портландцементу та мінеральних добавок для наливних підлог підвищеної зносостійкості. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук (доктора філософії) за спеціальністю 05.23.05 - Будівельні матеріали і вироби. - Український державний університет залізничного транспорту МОН України, Харків, 2018.

Дисертаційна робота присвячена питанням розробки складу і дослідження властивостей сухих будівельних сумішей з вмістом мінеральних добавок для влаштування наливних підлог. Робота спрямована на підвищення міцності і зниження деформаційних характеристик будівельних розчинів на основі сухих будівельних сумішей для влаштування наливних підлог за рахунок додавання до їх складу шламу від мокрого газоочищення виробництва феросиліцію (шлам МГВФ), керамзитового пилу і шламу водопом'якшення ТЕЦ.

**Вступ** містить обґрунтування актуальності теми, мету і завдання дослідження, існуючі основні наукові і практичні результати, отримані вченими у даному напрямку.

В **першому розділі** систематизовано данні літературного огляду за тематикою досліджень. Досліджена структура ринку будівельних сумішей. Подані основні відомості по технології виробництва і властивості сухих будівельних сумішей. Представлена класифікація існуючих будівельних сумішей і технологічні вимоги до них. Розглянуто способи підвищення фізико-механічних властивостей сухих будівельних сумішей. Визначені цілі і задачі дослідження.

На підставі літературного огляду і попередніх досліджень, проведених в лабораторії кафедри будівельних матеріалів і виробів ХНУБА, була запропонована **наукова гіпотеза** , яка полягає в отриманні сухих будівельних сумішей для

наливних підлог з підвищеними фізико-механічними характеристиками і зниженими усадковими деформаціями за рахунок введення мікронаповнювачів, які формують дрібнодисперсні гідросилікати і гідроалюмінати кальцію. Розмір яких в 15-25 разів менше ніж у звичайного цементного каменю.

На підставі вищевикладеної гіпотези сформульовані мета і завдання досліджень.

**Метою** дисертаційної роботи є теоретичне обґрунтування та експериментальне підтвердження використання шламу від мокрого газоочищення виробництва феросиліцію (шлам МГВФ), керамзитового пилу і шламу водопом'якшення ТЕЦ для підвищення фізико-механічних властивостей сухих будівельних сумішей для наливних підлог.

Для досягнення зазначеної мети **поставлено наступні основні задачі:**

– виконати аналіз існуючих даних та теоретично обґрунтувати можливість підвищення експлуатаційних характеристик розчинів на основі сухих будівельних сумішей для влаштування наливних підлог за допомогою шламу МГВФ, керамзитового пилу і шламу водопом'якшення ТЕЦ;

– розвинути існуючі теоретичні уявлення про процеси гідратації та структуроутворення в цементних розчинах у присутності шламу МГВФ, керамзитового пилу і шламу водопом'якшення ТЕЦ;

– виконати комплексні лабораторні дослідження з метою перевірки нових теоретичних уявлень та розробки високоефективних модифікованих сухих будівельних сумішей для наливних підлог;

– виконати дослідно-промислові дослідження та впровадити нові матеріали й технології з виробництва сухих будівельних сумішей та наливних підлог на їх основі.

**У другому розділі** зазначено перелік використаних матеріалів та їх основні характеристики. Вивчено хімічний склад і властивості компонентів для виготовлення сухої будівельної суміші. Наведено спосіб приготування сухої суміші для проведення досліджень. Наведено короткий опис методів, що застосовувались при проведенні досліджень: визначення міцності зчеплення розчину з щільною

основою; визначення стійкості розчину до стирання; визначення опору удару; фізико-хімічні дослідження.

Надано стислий опис методу математичного планування експерименту. За допомогою якого проводилась оптимізація кількості компонентів сухої суміші.

**У третьому розділі** встановлено, що додавання в композицію шламу МГВФ і керамзитового пилу дозволяє безпосередньо впливати на процеси гідратації цементного клінкеру. Так, наявність оксидів активних металів ($Na_2O$ і $K_2O$) дозволяє підвищити кількість активних центрів в зоні гідратації і збільшити приплив води до зони реакції. Високий вміст оксидів алюмінію і заліза збільшує частку каменеподібного тіла за рахунок утворення відповідних гідроалюмінатів і гідроферитів кальцію. Наявність значної кількості оксиду сірки дозволяє підвищити швидкість набору міцності на початковому етапі гідратації.

Шлам МГВФ, маючи аморфну форму кремнезему, обумовлює високі пуцоланові властивості і позитивний вплив на властивості розчину, легко вступає в реакцію з гідроксидом кальцію, що вивільняється в процесі гідратації цементу, підвищуючи тим самим кількість гідратованих силікатів типу CSH в результаті реакції.

Введення в суміш шламу водопом’якшення дозволяє підвищити механічну міцність цементного розчину за рахунок слабких Ван-дер-Вальсових взаємодій і створення міцної кристалічної гексаедричної структури.

Визначено електроповерхневі властивості шламу МГВФ, керамзитового пилу і шламу водопом’якшення Харківської ТЕЦ. Дослідження проведені в електростатичному полі високої напруги на приладі «Розряд».

Заряд частинок шламу МГВФ, змінюється, в залежності від строків його зберігання, від електронейтрального до позитивного. Цим пояснюється позитивний вплив на міцність цементного розчину спільного застосування шламу МГВФ і керамзитового пилу, який має, переважно, негативний знак заряду поверхні. Різнойменно заряджені частинки притягуються, створюючи хороший контакт між собою і частками цементу.

Залежно від свого електроповерхневого заряду частинки притягуються і створюють обмежений простір між собою. Негативно заряджена частинка піску притягує до себе позитивно заряджений бік частки цементу. До негативно зарядженого боку частки цементу притягуються значно менші за розміром позитивно заряджені частинки шламу МГВФ. У свою чергу негативно заряджена частинка керамзитового пилу притягається до позитивно заряджених частинок шламу МГВФ. Завдяки різниці в розмірах та електроповерхневих зарядах досягається високий ступінь упаковки частинок цементної композиції. Що сприяє підвищенню однорідності і міцності цементного розчину.

**У четвертому розділі** проведено підбір ефективного складу сухої будівельної суміші методом математичного планування експерименту. При плануванні експерименту в якості величин, що оптимізуються, обрані межі міцності при стисненні і вигині. Граничне відношення витрати цементу до витрати піску було прийнято, відповідно до умови забезпечення необхідної міцності.

У роботі були досліджена залежність міцності цементного розчину на стиск і вигин в різні терміни твердіння, від вмісту шламу МГВФ, що зберігався більше 25-ти років. За результатами досліджень залежності міцності цементного розчину на стиск і вигин у віці 28 діб від вмісту шламу МГВФ побудовані графіки, знайдені рівняння регресії і коефіцієнти детермінації (R2). Визначено, що кращі показники по міцності цементного розчину досягаються при введені 15% МГВФ і 5% керамзитового пилу від маси цементу.

У наслідок експериментальних досліджень, виконаних у дисертації, науково обґрунтовано можливість регулювання основних фізико-механічних характеристик сухих будівельних сумішей шляхом введення до їх складу мінеральних добавок.

Встановлено вплив кількості мінеральних добавок і їх співвідношення на властивості розчину, виготовленого із сухої будівельної суміші для влаштування наливних підлог. При додаванні 15% МГВФ і 5% керамзитового пилу міцність зчеплення розчину з основою зростає на 55%, міцність на стиск - на 60%, опір стиранню - на 47%, водопоглинання зменшується на 55%.

За допомогою рентгенофазового, дериватографічного, електронно-мікроскопічного і інфрачервоного аналізів були досліджені зразки виготовлені із запропонованих складів.

Фізико-хімічні методи досліджень показали, що застосування мінеральних добавок забезпечує більш високу щільність цементного каменю, збільшує частку каменеподібного тіла, за рахунок додаткового утворення гідросилікатів, гідроалюмінатів і гідроферитів кальцію. Розміри яких приблизно в 15-25 разів менші, в порівнянні з цементним каменем без мікронаповнювачів.

**В п'ятому розділі** виконано дослідно-промислове впровадження і розрахунок економічної ефективності розроблених складів сухих будівельних сумішей для влаштування наливних підлог. Проведені дослідно-промислові випробування по визначенню фізико-механічних властивостей пропонованих сумішей підтвердили результати дисертаційних досліджень і відповідність цих сумішей вимогам стандартів. Техніко-економічна ефективність сухої суміші з додаванням шламу МГВФ і керамзитового пилу розрахована на основі порівняння її собівартості і звичайної суміші на основі портландцементу. Передбачуваний річний економічний ефект від виробництва запропонованої сухої будівельної суміші становить понад 1,7 млн. грн.

Практичне значення результатів дослідження створює передумови і науково-прикладні засади для подальшого удосконалення та підвищення ефективності сухих будівельних сумішей для улаштування наливних підлог.

**Ключові слова:** суха будівельна суміш, наливна підлога, шлам від мокрого газоочищення виробництва феросиліцію, керамзитовий пил, шлам водопом'якшення.

## Список публікацій здобувача Шептуна С. Ю.

***Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації***

*Публікації у спеціалізованих виданнях України та у виданнях, включених до міжнародних наукометричних баз:*

1. Повышение стойкости наливных полов к истиранию / И.Э. Казимагомедов, С. Ю. Шептун // Науковий вісник будівництва; за заг. ред. д-ра т. н. Д. Ф. Гончаренка. – Харків: ХНУБА, 2015. – № 3. – С. 69-73. (*Особистий внесок здобувача:* проведено експериментальні дослідження, проаналізовані їх результати, запропоноване пояснення впливу мікронаповнювачів на стійкість цементного каменю до стираючих навантажень).

2. Казимагомедов И. Э. Повышение адгезионной прочности наливных полов / И.Э. Казимагомедов, С. Ю. Шептун // Збірник наукових праць Української державної академії залізничного транспорту, за заг. ред. к.т.н. А. О. Каграманяна. – Харків: УкрДАЗТ, 2015. – № 152. – С. 182-187. (*Особистий внесок здобувача:* проведено експериментальні дослідження, проаналізовані їх результати, запропоноване пояснення впливу мікронаповнювачів на адгезійні властивості цементного каменю з сухої будівельної суміші).

3. Оптимизация составов сухой строительной смеси методом математического планирования эксперимента / И.Э. Казимагомедов, С. Ю. Шептун // Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури. – Одесса: изд-во “Оптимум”, 2015. – № 60. – С. 121-127. (*Особистий внесок здобувача*: проведено оптимізацію складу сухої будівельної суміші шляхом математичного планування та визначене ефективне співвідношення компонентів суміші.)

4. Казимагомедов И. Э. Водопоглощение и морозостойкость цементного камня на основе сухих строительных смесей / И.Э. Казимагомедов, С. Ю. Шептун // Збірник наукових праць: галузеве машинобудування, будівництво. Випуск 3(45). – Полтава: ПолтНТУ 2015. - № 3 – С. 234-239. (*Особистий внесок здобувача:* проведені експериментальні дослідження, проаналізовані їх результати,

встановлені основні фактори, що впливають на морозостійкість цементного каменю, виготовленого з різних сухих сумішей).

5. Казимагомедов И. Э. Влияние микронаполнителей на усадочные деформации растворов для наливных полов / И.Э. Казимагомедов, С. Ю. Шептун // Збірник наукових праць Українського державного університету залізничного транспорту. – Харків: УкрДУЗТ,2016. – №159. – с. 57-63. (*Особистий внесок здобувача:* проведені експериментальні дослідження, проаналізовані їх результати, запропоноване пояснення причин різного впливу мікронаповнювачів на усадку цементного каменю).

**Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації**

6. Шептун С. Ю. Сухие строительные смеси повышенного качества [Текст] / Казимагомедов И. Э. Шептун С. Ю. // Наука молодых – интеллектуальный потенциал XXI века: Сборник докладов Международной научно-практической конференции молодых ученых и исследователей “Приоритетные направления науки и техники” – Пенза: ПГУАС, 2014.- С. 100-103. (*Особистий внесок здобувача:* проведені експериментальні дослідження, проаналізовані їх результати).

7. Шептун С. Ю. Сухие строительные смеси, наполненные шламами мокрых газоочисток производства ферросилиция [Текст] /Казимагомедов И. Э. Шептун С. Ю. // Теория и практика повышения эффективности строительных материалов: материалы IX Международной конференции молодых ученых, под общ. ред. В. И. Калашникова. – Пенза: ПГУАС, 2014. – С. 32-35. (*Особистий внесок здобувача:* проведені експериментальні дослідження, проаналізовані їх результати).

8. Шептун С. Ю.Физико-химические характеристики сухих самовыравнивающихся строительных смесей для пола [Текст] / С. Ю. Шептун И.Э. Казимагомедов: 69-а науково-технічна конференція Харківського національного університету будівництва та архітектури, 18-20 лютого. - Харків: ХНУБА, 2014. (*Особистий внесок здобувача:* проведені експериментальні дослідження, проаналізовані їх результати).

9. Шептун С. Ю. Влияние микронаполнителей на адгезионную прочность сухих строительных смесей [Текст] / С. Ю. Шептун, И.Э. Казимагомедов // 5-а Міжнародна науково-технічна конференція з будівельних матеріалів, конструкцій та споруд “Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд і будівель на залізничному транспорті”, 23-24 квітня. – Харків: УкрДУЗТ, 2015. (*Особистий внесок здобувача:* проведені експериментальні дослідження, проаналізовані їх результати, запропоновано пояснення впливу мікронаповнювачів на адгезійні властивості цементного каменю з сухої будівельної суміші).

10. Шептун С. Ю. Влияние микронаполнителей на водопоглощение и морозостойкость цементного камня [Текст] / С. Ю. Шептун, И.Э. Казимагомедов: VII Міжнародна наукова конференція “Ресурс і безпека експлуатації конструкцій, будівель та споруд”, 20-21 жовтня. – Харків: ХНУБА, 2015. (*Особистий внесок здобувача:* проведені експериментальні дослідження, проаналізовано результати).

11. Шептун С. Ю. Вплив мікронаповнювачів на нормальну густину та терміни тужавіння цементного тіста [Текст] / С. Ю. Шептун, І. Е. Казімагомедов // Міжнародна науково-практична конференція “Ефективні технологічні рішення у будівництві з використанням бетонів нового покоління”, 28-29 жовтня. – Харків: ХНУБА, 2015. (*Особистий внесок здобувача:* проведені експериментальні дослідження, проаналізовані результати, запропоноване пояснення впливу мікронаповнювачів на нормальну гущину та терміни тужавіння цементного тіста).

12. Шептун С. Ю. Залежність стійкості затверділої сухої суміші до стираючих навантажень від вмісту в ній мікронаповнювачів[Текст] / С. Ю. Шептун, І.Е. Казімагомедов: 71-а науково-технічна конференція Харківського національного університету будівництва та архітектури, 15-17 березня. – Харків: ХНУБА, 2016. (*Особистий внесок здобувача:* проведені експериментальні дослідження, проаналізовані результати, запропоноване пояснення впливу мікронаповнювачів на стійкість цементного каменю до стираючих навантажень).

13. Рентгенофазовий аналіз структури цементного каменю / Шептун С. Ю. // Науковий вісник будівництва, за заг. ред. д-ра т. н. Д. Ф. Гончаренка. – Харків: ХНУБА, 2016. – № 2. – С. 69-73.

14. Шептун С. Ю. Доцільність використання мікронаповнювачів у складах сухих будівельних сумішей / С. Ю. Шептун, І. Е. Казімагомедов: 72-а науково-технічна конференція Харківського національного університету будівництва та архітектури, 14-17 березня. – Харків: ХНУБА, 2017. *(Особистий внесок здобувача:* проведення аналізу доцільності використання мікронаповнювачів у складах сухих будівельних сумішей).

**Патент:**

15. Патент України на винахід UA № 113081 C2, МПК C04B 28/04 (2006.1), C04B 14/06 (2006.1), C04B 18/04 (2006.01), C04B 18/06 (2006.01), C04B 18/16 (2006.01), C04B 111/60 (2006.01). Суха будівельна суміш для улаштування підлоги / І. Е. Казімагомедов, С. Ю. Шептун, М. Є. Ісмаїлова; Заявка подана 14.10.2014; Дата, з якої є чинними права на винахід 12.12.16. *(Особистий внесок здобувача: патентний пошук, розробка складу, проведення досліджень, формування висновків*).

## SUMMARY

**Sheptun S. Y. Dry building mixtures based on Portland cement and mineral additives for floors with high abrasion resistance.** – On the rights of manuscript.

Thesis in candidacy for a Degree of the Candidate of Technical Sciences on a Specialty 05.23.05 - building materials and product . – Ukrainian State University of Railway Transport, Ministry of Education and Science of Ukraine, Kharkiv, 2018.

The dissertation is devoted to the issues of the development composition and study of the properties of dry building mixtures with the content of mineral additives for the installation self-leveling floors. The work is aimed at increasing the strength

and reducing the deformation characteristics of building mortars on the basis of dry building mixtures for the installation of flooring by adding to their composition sludge from wet gas cleaning of production ferrosilicon (WGCPF sludge), expanded clay dust and sludge water softening from CHP.

**The introduction** contains the substantiation of the relevance of the topic, the purpose and objectives of the study, the existing basic scientific and practical results obtained by scientists in this direction.

**In the first section**, investigated the structure of the market of building mixtures. Given the basic information on the technology of production and properties of dry building mixtures. Presented the classification of existing building mixtures and technological requirements for them. Considered methods of improving the physical and mechanical properties of dry building mixtures. Defined the goals and objectives of the research.

On the basis of the literary review and previous studies conducted in the laboratory of the Department of Building Materials and Products of the KNUBA. Was proposed a scientific hypothesis that is to obtain dry building mixtures for self-leveling floors with increased physical and mechanical characteristics and reduced shrinkage deformations due to the introduction of microfillers that form fine-dispersed hydrosilicates and calcium hydroaluminates. The size of which is 15-25 times less than that of ordinary cement stone.

**The purpose** of the dissertation is theoretical substantiation and experimental confirmation of the use of WGCPF sludge, expanded clay dust and sludge water softening from CHP for improving the physical and mechanical properties of dry building mixtures for self-leveling floors.

For the purpose of the appointment, the assigned targets are set:

- to carry out the analysis of existing data and theoretically substantiate the possibility of increasing the operational characteristics of solutions based on dry building mixtures for the installation of self-leveling floors with the help of WGCPF sludge, expanded clay dust and sludge water softening from CHP;

- to develop existing theoretical knowledge about the processes of hydration and structure formation in cement mortars in the presence of WGCPF sludge, expanded clay dust and sludge water softening from CHP;

- to carry out complex laboratory studies in order to test new theoretical concepts and develop highly effective modified dry building mixtures for self-leveling floors;

- carry out pilot-industrial research and introduce new materials and technologies for the production of dry building mixtures and self-leveling floors on their basis.

**The second section** lists the materials used and their main characteristics. Have been studied the chemical composition and properties of components for the production of dry construction mixture. The method of preparing a dry mix for research is given. Given a brief description of the methods used in conducting researches: determination of the strength of adhesion of a solution with a dense base; determining the stability of the solution to abrasion; determination of impact resistance; physical and chemical research.

The description of the method of mathematical planning of the experiment is given. With the help of which was optimized the number of components of the dry mixture.

**In the third section** was established that adding to the composition of the WGCPF sludge and expanded clay dust can directly influence the processes of hydration of cement clinker. The presence oxides of active metals ($Na_2O$ and $K_2O$) can increase the number of active centers in the zone of hydration and increase the flow of water to the reaction zone. The high content of aluminum and iron oxides increases the proportion of the stone-like body due to the formation of appropriate hydroaluminates and calcium hydropherites. The presence of a significant amount of sulfur oxide can increase the speed of the set of strength at the initial stage of hydration.

The WGCPF sludge causes high pozzolan properties and a positive effect on the properties of the solution, easily reacts with calcium hydroxide released in the process of hydration of the cement, increasing the amount of hydrated silicates of the CSH type as a result of the reaction.

The introduction of a mixture of sludge water softening can increase the mechanical strength of the cement mortar due to weak Van der Walsh interactions and the creation of a solid crystalline hexahedral structure.

The electrosphere properties of the WGCPF sludge, expanded clay dust and sludge water softening from CHP were determined. The research was carried out in the electrostatic field of high voltage on the device "Rozrad".

The charge of the WGCPF sludge particles varies, depending on the time of stored, from the electroneutral to the positive. This explains the positive effect on the strength of the cement mortar of the joint application of the WGCPF sludge and expanded clay dust, which has a predominantly negative sign of surface charge. Variously charged particles are attracted, creating a good contact between themselves and particles of cement.

Depending on their electric surface charge, particles are attracted and create a limited space between themselves. A negatively charged particle of sand attracts a positively charged side of the cement fraction. To the negatively charged side of the cement fraction are attracted considerably smaller positively charged particles of the WGCPF sludge. In turn, a negatively charged particle of expanded clay dust is attracted to positively charged particles of the WGCPF sludge. Due to the difference in size and electrical surface charges, a high degree of packing of particles of a cement composition is achieved. That promotes increase of strength of a cement solution.

**In the fourth section**, the selection of the effective composition of the dry building mixture by the method of mathematical planning of the experiment has been carried out. When planning the experiment as optimized values, the strength limits for compression and bending are selected. The boundary ratio of the consumption of cement to the consumption of sand was taken in accordance with the condition of the required strength.

Investigated, the dependence of the strength of the cement mortar on compression and bending in different terms of hardening, on the content of the WGCPF sludge stored for more than 25 years. According to the results of studies on the strength of the cement mortar on compression and bend at the age of 28 days from the WGCPF sludge

content, graphs have been constructed, regression equations and determination coefficients (R2) have been found. It is determined that the best indicators on the strength of the cement solution are achieved with the introduction 15% of WGCPF sludge and 5% expanded clay dust from the mass of cement.

Scientifically substantiated the possibility of regulating the basic physical and mechanical characteristics of dry building mixtures by introducing mineral additives into their composition.

The influence of the amount of mineral admixtures and their correlation on the properties of the solution made from a dry building mixture for the installation of self-leveling floors was established. With the addition of 15% WGCPF sludge and 5% of expanded clay dust, the bond strength with the base of solution increases by 55%, compressive strength by 60%, resistance to rubbing by 47%, water absorption decreases by 55%.

Samples were studied from the proposed composition with the help of of X-ray phase, derivatographic, electronic-microscopic and infra-red analysis.

The study showed that the use of micronutrients provides a higher density of cement stone, increases the number of active sites in the hydration zone, increasing the proportion of the stone body, through the additional formation of hydrosilicates, hydroaluminates and calcium hydroferrites. Dimension of which are approximately 15-25 times smaller, in comparison with cement stone without micro filler.

**In the fifth section** done commercialization and calculation of economic efficiency of the developed compositions for floor laying. Conducted trial tests to determine the physical and mechanical properties of the proposed mixtures have confirmed the results of the research and compliance with the mixtures standards. Cost-effectiveness of the proposed best dry mixes for floor laying based on a comparison of its costs and the usual mixture based on Portland cement. The estimated annual economic impact from the production of dry mortar with the addition of sludge from wet gas cleaning ferrosilicon production and expanded clay dust is more than 1.7 mln. UAH.

The practical importance of the results of the research creates prerequisites and scientific basis for further improvement and efficiency improvement of dry mixtures for the self-leveling floor.

**Key words:** dry mortar, self-leveling floor, sludge from wet gas cleaning ferro-silicon production, expanded clay dust, sludge of water softening.

## List of publications on dissertation topic

***Articles in scientific journals:***

1. Sheptun S. Y. Kazimagomedov I. E. Increasing resistance to abrasion leveling floors / I. E. Kazimagomedov, S. Y. Sheptun // Scientific Bulletin of Construction: Sb. Sciences works. – Kharkiv: KNUCEA, 2015. – Issue. 81. – P. 69-73. (Personal contribution: experimental researches have been carried out, it`s results have been analyzed, explanation of the effect of micronutrients on the stability of the cement stone to the erosive loads has been proposed).

2. Sheptun S. Y. Kazimagomedov I. E. Increase adhesive strength of self-leveling floors / I. E. Kazimagomedov, S. Y. Sheptun // Collection of scientific works of the Ukrainian State Academy of Railway Transport, for the collections. Ed. Ph.D. A. A. Kagramyanyan. – Kharkiv: UkrDUZT, 2015 / Vip.152 - P. 182-187. (Personal contribution: experimental research have been carried out, it`s results have been analyzed, an explanation of the effect of micronutrients on the adhesion properties of the cement stone from the dry construction mixes has been proposed.)

3. Sheptun S. Y. Kazimagomedov I. E. Optimization of dry building mixes by mathematical planning experiment / I. E. Kazimagomedov, S. Y. Sheptun // Bulletin of the Odessa State Academy of Civil Engineering and Architecture. – Odessa: Optimum, 2015. – Voice over. 60. – P. 121-127. (Personal contribution: optimization of the dry building mix composition by means of mathematical planning is carried out. The effective combination of components of the mixture is determined.)

4. Sheptun S. Y. Kazimagomedov I. E. Water absorption and frost resistance of a cement stone on the basis of dry mixes / I. E. Kazimagomedov, S. Y. Sheptun //

Academic journal. Series: Industrial Machine Building, Civil Engineering. – Poltava: PNTU, 2016. – P. 234-239. (Personal contribution: experimental research have been carried out, it`s results analyzed. The main factors are set influencing the frost resistance of the cement made of various dry mixtures.)

5. Sheptun S. Y. Kazimagomedov I. E. Microfillers influence on shrinkage deformation of self-leveling floors / I. E. Kazimagomedov, S. Y. Sheptun // Collection of scientific works of the Ukrainian State Academy of Railway Transport, for the collections. Ed. Ph.D. A. A. Kagramyanyan. – Kharkiv: UkrDUZT, 2016 / Vip.159 - P 57-62. (Personal contribution: experimental research have been carried out, it`s results analyzed, an explanation of the reasons for the different influence of the microfillers on the shrinkage of the cement stone has been proposed).

***Materials testing the results of dissertation research:***

6. Sheptun S. Y. Dry building mixtures of improved quality: [Text] / S. Y. Sheptun, I. E. Kazimagomedov // The science of young people - the intellectual potential of the 21st century: Collection of reports of the International Scientific and Practical Conference of Young Scientists and Investigators "Priority Areas of Science and Technology". – Penza: PSUCEA, 2014. P. 100-103. (Personal contribution: experimental researches have been carried out, it`s results have been analyzed.).

7. Sheptun S. Y. Dry building mixtures filled with sludge from wet gas cleaning ferrosilicon production: [Text] / S. Y. Sheptun, I. E. Kazimagomedov // Theory and practice of increasing the effectiveness of building materials: materials of the IX International Conference of Young Scientists, edited by VI Kalashnikov. – Penza: PSUCEA, 2014. P. 32-35. (Personal contribution: experimental researches have been carried out, it`s results have been analyzed.).

8. Sheptun S. Y. Physico-chemical characteristics of dry self-leveling mortars for flooring [Text] / S. Y. Sheptun, I. E. Kazimagomedov // Materials of the 69$^{th}$ Scientific and Technical Conference of the Kharkiv National University of Civil Engineereng and Architecture. - Kharkiv: KNUCEA, 2014. – P. 16. (Personal contribution: experimental researches have been carried out, it`s results have been analyzed.).

9. Sheptun S. Y. Influence of micro fillers on the adhesive strength of dry building mixes [Text] / S. Y. Sheptun, I. E. Kazimagomedov // Materials of the 5th International Scientific and Technical Conference on Building Materials, Structures and Structures “Problems of Reliability and the durability of engineering structures and buildings on the railway transport”. - Kharkiv: UkrDUZT, 2015. – P. 21-22. (Personal contribution: experimental researches have been carried out, it`s results have been analyzed, explanation of the influence of microfillers on the adhesion properties of the cement stone based on the dry building mixture has been proposed.).

10. Sheptun S. Y. Influence of microfillers on water absorption and frost resistance of cement stone [Text] / S. Y. Sheptun, I. E. Kazimagomedov // Materials of the VII International Scientific Conference “Resource and Safety of the Exploitation of Structures, Buildings and Structures” devoted to the 85-th anniversary of the Kharkiv National University of Building and Architecture. - Kharkiv: KNUCEA, 2015. P. 51-53. (Personal contribution: experimental studies have been carried out, it`s results have been analyzed).

11. Sheptun S. Y. Influence of microfillers on normal density and setting time of cement stone [Text] / S. Y. Sheptun, I. E. Kazimagomedov // Materials of the International Scientific Conference “Effective technological solutions in construction using new-generation concrete”, 28-29 october. - Kharkiv: KNUCEA, 2015. P. 85-89. (Personal contribution: experimental studies have been carried out, it`s results have been analyzed, the explanation of the influence of microfillers on the normal density and setting time of cement stone.).

12. Sheptun S. Y. The durability of dry mix to abrasion depending on the content of microfillers [Text] / S. Y. Sheptun, I. E. Kazimagomedov // Materials of the 71 Scientific and Technical Conference of the Kharkiv National University of Civil Engineereng and Architecture. 15-17 march. - Kharkiv: KNUCEA, 2016. – P. 16. (Personal contribution: experimental researches have been carried out, it`s results have been analyzed, an explanation of the effect of microfillers on the resistance of a cement stone to abrasion.).

13. Sheptun S. Y. X-ray structure analysis of cement stone / S. Y. Sheptun // Scientific Bulletin of Construction: Sb. Sciences works. – Kharkiv: KNUCEA, 2016. – Issue. 84. – P. 69-73.

14. Sheptun S. Y. Feasibility of using microfillers in dry construction mixes [Text] / S. Y. Sheptun, I. E. Kazimagomedov // Materials of the 72 Scientific and Technical Conference of the Kharkiv National University of Civil Engineereng and Architecture. 14-17 march. - Kharkiv: KNUCEA, 2017. – P. 27-28. (Personal contribution: the analysis of expediency of use microfillers in dry building mixes is carried out.).

***Patents:***

15. Patent UA № 113081 C2, МПК C04B 28/04 (2006.1), C04B 14/06 (2006.1), C04B 18/04 (2006.01), C04B 18/06 (2006.01), C04B 18/16 (2006.01), C04B 111/60 (2006.01). Dry construction mortar for floor installation / I. E. Kazimagomedov, S. Y. Sheptun, M. E. Ismailova // The application was submitted on 10.14.2014; Date from which the rights to the invention are valid 12.12.16. (Personal contribution: patent search, development of the composition, research, formation of conclusions).

# ЗМІСТ

ЗМІСТ…….…..19

ВСТУП……..21

РОЗДІЛ 1 СТАН ПИТАННЯ, МЕТА І ЗАВДАННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ……27

1.1 Тенденції розвитку виробництва сухих будівельних сумішей…….27

1.2 Дрібнодисперсні матеріали, як ефективний засіб поліпшення структури і властивостей будівельних сумішей……30

1.3 Критичний аналіз результатів опублікованих досліджень…….……35

1.4 Мета і завдання дослідження……..……..40

ВИСНОВКИ ПО РОЗДІЛУ 1…….…43

РОЗДІЛ 2 МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ, ОБЛАДНАННЯ І МАТЕРІАЛИ……....44

2.1 Характеристика використовуваних матеріалів……..…….44

2.2 Спосіб приготування сухої суміші для досліджень…… 48

2.3 Методики проведення досліджень……...49

ВИСНОВКИ ПО РОЗДІЛУ 2…….……..52

РОЗДІЛ 3. ТЕОРЕТИЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРИЙОМІВ, ЩО ЗАБЕЗПЕЧУЮТЬ ПІДВИЩЕННЯ МІЦНОСТІ СУХІЙ СУМІШІ НА ЦЕМЕНТНОМУ В’ЯЖУЧОМУ……...…….53

3.1 Направлене структуроутворення з урахуванням механізму гідратаційного твердіння портландцементу в розчинах……..……53

3.2 Поліпшення властивостей сухих будівельних сумішей шляхом направленого структуроутворення цементного каменю……63

ВИСНОВКИ ПО РОЗДІЛУ 3……..……74

РОЗДІЛ 4 ВПЛИВ НАПОВНЮВАЧІВ НА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ НА ОСНОВІ СУХИХ БУДІВЕЛЬНИХ СУМІШЕЙ……75

4.1 Підбір ефективного складу сухої будівельної суміші методом математичного планування експерименту……..75

4.2 Дослідження технологічних властивостей розроблених складів……88

4.2.1 Вплив наповнювачів на нормальну густоту, терміни тужавлення і розтікання розчинних сумішей ……88

4.2.2 Усадка розчинних сумішей при твердінні з наповнювачами……91

4.2.3 Морозостійкість і водопоглинання розроблених складів ……..94

4.3 Механічні властивості розроблених складів ……...99

4.3.1 Вплив мікронаповнювачів на міцність цементного каменю……..…99

4.3.2 Опір до стирання і ударному руйнуванню розроблених складів…..101

4.3.3 Міцність зчеплення розчинів з основою……...……..104

4.4 Фізико-хімічні дослідження структури розроблених складів…….....106

4.4.1 Рентгенофазовий аналіз структури цементного каменю……...106

4.4.2 Термічний аналіз цементного каменю……..…..111

4.4.3 Електронно-мікроскопічні дослідження структури цементного каменю нормального твердіння……..……116

4.4.4 Фазовий склад цементного каменю за даними кристалооптичного аналізу та ІЧ-спектроскопії……121

ВИСНОВКИ ПО РОЗДІЛУ 4……...……124

РОЗДІЛ 5 РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЧНОЇ СХЕМИ ВИРОБНИЦТВА СУХОЇ СУМІШІ……127

5.1 Технологія виробництва сухої будівельної суміші……...……127

5.2 Техніко-економічна ефективність розроблених матеріалів……130

ВИСНОВКИ ПО РОЗДІЛУ 5……134

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ……...135

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ……...……..137

ДОДАТОК А……..……..……...153

ДОДАТОК Б……..……...……...158

ДОДАТОК В……...……...161

ДОДАТОК Г……..……...……...163

# ВСТУП

**Актуальність роботи.** В даний час сухі будівельні суміші відіграють велику роль у розвитку світового ринку будівельних матеріалів. Сухі суміші відрізняє стабільність властивостей, їх застосування сприяє підвищенню якості будівельних робіт. Ці показники вигідно відрізняють сухі суміші від традиційних розчинів, що застосовуються в будівництві.

За структурою споживання сухих сумішей на вітчизняному ринку основна частка (до 70%) припадає на клейові, штукатурні суміші. Використання інших складів, зокрема сумішей для наливних підлог, не має значних обсягів і часто причина цього - відсутність проектних рішень і низький рівень кваліфікації фахівців різних рівнів від робочих до проектувальників, які не володіють технологіями сухих будівельних сумішей.

В Україні працюють підприємства по виробництву сухих сумішей різного призначення. Найбільший обсяг виробництва припадає на частку сухих будівельних сумішей на основі портландцементів марок 400 і 500, що призводить до перевитрат в'яжучого, а в поєднанні з дорогими хімічними добавками імпортного виробництва - до істотного їх подорожчання. Сировинна база більшості регіонів країни у своєму розпорядженні має достатні запаси місцевих матеріалів і техногенних продуктів для організації виробництва сухих сумішей. Введення мінеральних наповнювачів в якості самостійної складової розчинної суміші – є одним з істотних резервів підвищення економічності цементних композицій за вартістю, витратою цементу і поліпшенням їх будівельно-технічних властивостей. Зменшення частки цементного в'яжучого в суміші призводить до економії ресурсів, необхідних для виробництва цементу. У зв'язку з викладеним, актуальною є проблема поліпшення властивостей сухих сумішей для покриття підлог на основі цементу з додаванням мінеральних тонкодисперсних наповнювачів з відходів виробництва: шламу від мокрого газоочищення виробництва феросиліцію (шлам МГВФ), керамзитового пилу і шламу водопом’якшення ТЕЦ.

В середині 80-х років у зв'язку з підвищенням цін на первинну сировину і накопиченням величезної кількості виробничих відходів було розпочато розроблення технології вторинної переробки відходів виробництва з метою отримання товарної продукції і захисту навколишнього середовища.

Шлам МГВФ, будучи одним з основних відходів феросплавної промисловості, продовжує накопичуватися в шлам-басейнах підприємств. При цьому під шлам-басейни відводяться все нові і нові земельні площі, що призводить до погіршення екологічної обстановки, так як шлам-басейни є джерелом забруднення ґрунту та ґрунтових вод.

На підприємствах феросплавної промисловості країни накопичено понад 1,5 млн. м$^3$ шламів, які утворилися внаслідок технологічних процесів отримання феросиліцію. Тому є доцільним розглянути можливість його використання в якості компонента при виробництві сухих будівельних сумішей в комплексі з іншими промисловими відходами.

**Зв'язок з науковими програмами, планами і темами.** Дисертаційна робота виконана в Харківському національному університеті будівництва і архітектури на кафедрі будівельних матеріалів і виробів відповідно до програми науково-дослідної роботи «Використання вторинних сировинних ресурсів промисловості для виробництва будівельних виробів» (№ державної реєстрації 0114U007391).

**Мета і завдання досліджень. Метою** дисертаційної роботи є теоретичне обґрунтування та експериментальне підтвердження використання шламу від мокрого газоочищення виробництва феросиліцію (шлам МГВФ), керамзитового пилу і шламу водопом’якшення ТЕЦ для підвищення фізико-механічних властивостей сухих будівельних сумішей для наливних підлог.

Для досягнення зазначеної мети **поставлено наступні основні задачі:**

– виконати аналіз існуючих даних та теоретично обґрунтувати можливість підвищення експлуатаційних характеристик розчинів на основі сухих будівельних сумішей для влаштування наливних підлог за допомогою шламу МГВФ, керамзитового пилу і шламу водопом’якшення ТЕЦ;

– розвинути існуючі теоретичні уявлення про процеси гідратації та структуроутворення в цементних розчинах у присутності шламу МГВФ, керамзитового пилу і шламу водопом'якшення ТЕЦ;

– виконати комплексні лабораторні дослідження з метою перевірки нових теоретичних уявлень та розробки високоефективних модифікованих сухих будівельних сумішей для наливних підлог;

– виконати дослідно-промислові дослідження та впровадити нові матеріали й технології з виробництва сухих будівельних сумішей та наливних підлог на їх основі.

**Об'єкт дослідження** – суха будівельна суміш, модифікована активними мінеральними та комплексними хімічними добавками, що використовується для наливних підлог.

**Предмет дослідження** – властивості, взаємодії, механізми та процеси при отриманні та використанні модифікованих сухих будівельних сумішей для наливних підлог.

**Методи дослідження.** Дослідження виконувалися з використанням математичного планування експериментів. Для дослідження фазового складу та мікроструктури матеріалів застосовувалися методи фізико-хімічного аналізу: Рентгенофазовий (дифрактометр ДРОН-1,5) і диференційно-термічний (дериватограф Q-1000D) аналізи, інфрачервона спектроскопія (ІК-спектрофотометри ІКС-29 (ЛОМО) і UR-20 (Zeiss)), мікроскопія (скануючий електронний мікроскоп JSM-6390LV (Jeol)). Електроповерхневі властивості дисперсних компонентів досліджувались за допомогою приладу «Розряд». Дослідження фізико-механічних властивостей отриманих матеріалів проводилися за стандартними методиками.

**Достовірність та обґрунтованість одержаних результатів** досягнута шляхом застосування надійних і узгоджених методів експериментальних, теоретичних досліджень і експлуатаційних випробувань – стандартних фізико-хімічних і фізико-механічних методів.

**Наукова новизна отриманих результатів:**

*вперше:*

– запропоновано схему формування структури будівельного розчину у присутності мінеральних добавок з урахуванням електроповерхневого заряду частинок, на основі якої розвинуто теоретичні уявлення про процеси гідратації та структуроутворення в цементних розчинах у присутності шламу МГВФ і керамзитового пилу, відповідно до яких завдяки різниці в розмірах та електроповерхневих зарядах досягається високий ступінь упаковки частинок піску, керамзитового пилу та цементного гелю з негативним електроповерхневим потенціалом і шламу МГВФ та кристалогідратами з позитивним електроповерхневим потенціалом.

– експериментально визначено, що шлам МГВФ з віком змінює знак електроповерхневого заряду з нейтрального на позитивний, що підвищує ефективність його застосування за умови перебування в шлам-басейнах більше 25 років.

*Отримали подальший розвиток:*

– отримані математичні моделі, які описують вплив вмісту мінеральних добавок на фізико-механічні властивості розчинів, які одержані на основі сухих сумішей;

– методом рентгенофазового аналізу встановлено, що введення шламу МГВФ і керамзитового пилу призводить до підвищення ступеня гідратації клінкерних мінералів, збільшення кількості гідратованих силікатів типу CSH, прискорення процесу перетворення етрингіту в моносульфат, а також утворення гідрогранату;

**Практичне значення отриманих результатів:**

– розроблено ефективні склади сухих будівельних сумішей на основі цементного в’яжучого, модифіковані активними мінеральними та комплексними хімічними добавками; встановлено раціональну кількість в сухій будівельній суміші добавок у вигляді шламу МГВФ в кількості 15% і керамзитового пилу – 5-10%, що забезпечує підвищення міцності при стисненні на 60%, при вигині на 85%, зчеплення з поверхнею бетону на 55%.

- підвищується екологічна і економічна ефективність як промислового виробництва, так і будівництва за рахунок зменшення обсягів техногенних відходів і здешевлення сировинної бази для виробництва сухих сумішей;

- розроблена технологічна схема виробництва сухої будівельної суміші з додаванням дрібнодисперсних мінеральних добавок;

- виготовлена дослідно-промислова партія сухої будівельної суміші на виробничих потужностях компанії ТОВ "Виа-Телос" в м. Харкові та влаштована наливна підлога на її основі.

**Особистий внесок здобувача** полягає у вивченні стану проблеми застосування дрібнодисперсних матеріалів в складі сухих розчинних сумішей, цементних розчинах і бетонах. Основні результати теоретичних і експериментальних досліджень дисертаційної роботи отримані автором самостійно.

Особистий внесок здобувача в наукові роботи, опубліковані в співавторстві, полягає в:

- аналізі раніше проведених досліджень властивостей сухих будівельних сумішей на цементному в'яжучому з додаванням мікронаповнювачів і ефективності їх використання [1,2];

- проведенні експериментальних досліджень, обробці отриманих результатів та їх аналітичне обґрунтування; теоретичне обґрунтування та експериментальне підтвердження ефективності використання шламу МГВФ, керамзитового пилу і шламу водопом’якшення ТЕЦ; дослідження впливу терміну зберігання шламу від МГВФ на характеристики міцності цементної суміші [3-6,7].

**Апробація результатів роботи.** Основні положення і результати дисертаційної роботи доповідалися і обговорювалися на науково-технічних конференціях: Наука молодих - інтелектуальний потенціал XXI століття: Теорія і практика підвищення ефективності будівельних матеріалів: IX Міжнародна конференція молодих вчених (м. Пенза: ПГУАС, 11 квітня 2014 року); 69-та науково-технічна конференція Харківського національного університету будівництва і архітектури (м. Харків, 18-20 лютого 2014 р); Збірник доповідей Міжнародної

науково-практичної конференції молодих вчених і дослідників "Пріоритетні напрямки науки і техніки" (м Пенза: ПГУАС, 16 листопада 2014 року); 5-та Міжнародна науково-технічна конференція по будівельним матеріалам, конструкціям і спорудженням "Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд та будівель на залізничному транспорті" (м. Харків, 23-24 квітня 2015 р); VII міжнародна наукова конференція "Ресурс і безпека експлуатації конструкцій, будівель і споруд" (м. Харків, 20-21 жовтня 2015 р.); Міжнародна науково-практична конференція "Ефективні технологічні рішення в будівництві з використанням бетонів нового покоління" (м. Харків, 28-29 жовтня 2015 р); 71-а науково-технічна конференція Харківського національного університету будівництва і архітектури (м Харків, 15-17 березня 2016 р); 72-а науково-технічна конференція Харківського національного університету будівництва і архітектури (м Харків, 14-17 березня 2017 р).

**Публікації.** Основні наукові положення дисертації опубліковані в 15 друкованих роботах, з них: 5 - статті в збірниках і виданнях, рекомендованих Міністерством освіти і науки України, з них 3 - статті у збірниках, включених до міжнародних наукометричних баз даних, 1 патент України на винахід і 9 - робіт апробаційної характеру.

**Структура і обсяг дисертації.** Дисертація складається зі вступу, 5 розділів, загальних висновків, списку використаних джерел та 3-х додатків. Загальний обсяг становить 165 сторінок. Дисертація містить 44 рисунків, 25 таблиць. Список використаних джерел складається з 135 найменувань на 15-ти сторінках і 4-х додатків на 12-ти сторінках.

# РОЗДІЛ 1
# СТАН ПИТАННЯ, МЕТА І ЗАВДАННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

## 1.1 Тенденції розвитку виробництва сухих будівельних сумішей

Сухі будівельні суміші грають важливу роль при проведенні будівельних і ремонтних робіт [8, 9, 10]. Сухі суміші мають величезну перевагу в порівнянні зі стандартним цементно-піщаним розчином як в технічному, так і в економічному відношенні.

Зростання споживчого попиту на сухі будівельні суміші стимулюється їх високими експлуатаційними і технологічними показниками. Застосування сухих будівельних сумішей дозволяє підвищити продуктивність праці в 1,5-4 рази і якість виконуваних робіт, знизити втрати і перевитрату цементу при приготуванні цементної суміші на будівельному майданчику. Завдяки цим позитивним властивостям сухі суміші все ширше використовуються при проведенні будівельних робіт. На даний момент в Україні обсяг річного виробництва сухих будівельних сумішей в перерахунку на душу населення становить 8-10 кг, тоді як в країнах ЄС цей показник перевищує 30 кг на людину [11].

Лідером українського ринку сухих будівельних сумішей на цементному в'яжучому є компанія Хенкель Баутехнік (Україна), частка якої - орієнтовно 45% обсягу ринку, далі - Фомальгаут-Полімін з часткою на ринку приблизно 11%, Круз (Херсон, торгівельна марка Anserglob) - 10%, Майстер - 10% і Термінал-М (торговельна марка «Сілтек») - 8%.

У сегменті сухих будівельних сумішей на гіпсовій основі лідирує компанія Кнауф, частка якої на ринку становить понад 60%. За нею розташувалися: ABS, Фомальгаут-Полімін, Сілтек і ін.

Гіпсові в'яжучі використовують як добавки в цементні суміші і як основні структуроутворюючі компоненти в шпаклювальних і інших оздоблювальних сумішах.

За призначенням найбільшу частку на ринку займають цементні клеї, потім шпаклівки, штукатурки, вирівнювачі для підлоги, суміші для затирання швів (Рисунок 1.1). За структурою споживачів ринок сухих будівельних сумішей ділиться на три групи, представлені на рисунку 1.2.

Ряд сухих сумішей виготовляється з використанням кварцового піску. Для підвищення міцності сумішей разом з кварцовим піском може використовуватися крихта гірських порід (гранітна, мармурова та ін.) з розміром не більш 2,5 мм. Небажаний вміст в піску глинистих (більше 0,5 ... 1,5%) і пилоподібних домішок, які різко збільшують потребу у воді і усадку суміші, знижують міцність зчеплення покриттів з основою, негативно впливають на їх морозостійкість. У той же час, збільшення вмісту в піску дрібнозернистих фракцій сприяє підвищенню водоутримуючих властивостей сумішей і їх густини.

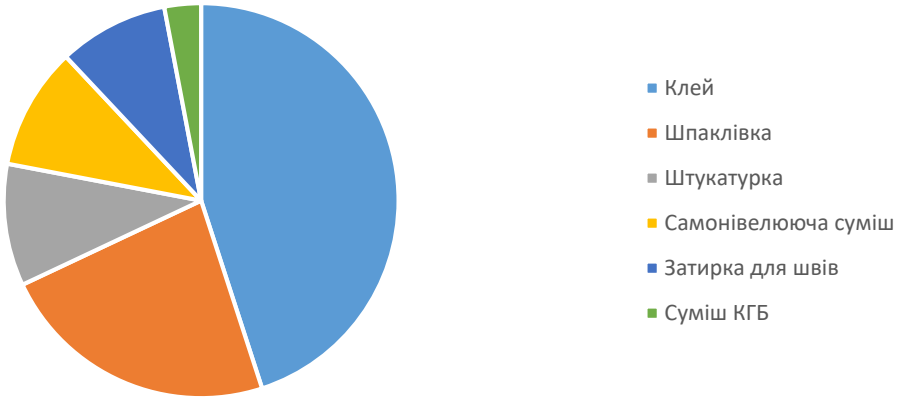



Рисунок 1.1 - Співвідношення обсягів реалізації сухих будівельних сумішей різних торгових марок

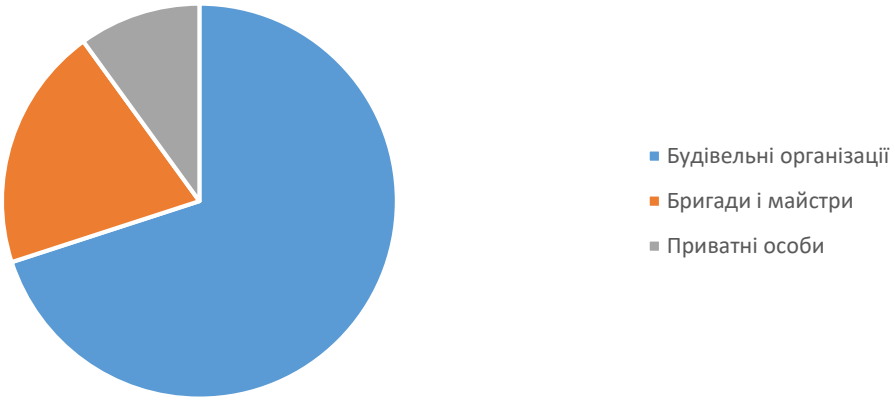



Рисунок 1.2 - Розподіл сухих будівельних сумішей серед споживачів

Модифікування сухих сумішей для поліпшення їх водоутримуючої здатності, життєздатності, пластичності досягається введенням добавок на основі простих ефірів целюлози - Bermocoll CCA в кількості 0,05 ... 0,5% [12].

До складу сухих сумішей додають редиспергованi полімерні порошки, які можуть виконувати роль добавки або бути самостійним полімерним в'яжучим. Редиспергованi порошки одержують висушуванням водних дисперсій полімерів методом розпилювальної сушки [13]. Модифіковані ними матеріали виявляють еластичні властивості, витримують великі деформуючі навантаження, мають високий опір до стирання.

Пластифікуючі хімічні добавки збільшують тиксотропію сухих будівельних сумішей, володіють розріджуючим ефектом, регулюють терміни тужавлення, прискорюють твердіння та ін.

Найкращим ефектом розрідження володіють суперпластифікатори (СП) і гіперпластифікатори (ГП) - продукти поліконденсації нафталін- і меламін формальдегіду, полікарбоксилату, поліетиленгліколю. Суперпластифікатори вводяться до складу сухих сумішей у кількості від 0,05 до 1,5% маси в'яжучого для збільшення плинності розчину, зниження цементно-водного відношення, що призводить до збільшення міцності, щільності та однорідності цементного каменю. Особливо рекомендуються ці добавки в рецептурах самовирівнюючих сумішей, де вони грають роль розчинника, пластифікатора, диспергатора і зменшують усадку.

Сухі будівельні суміші привертають увагу покупців тим, що вони практично готові до використання, мають стабільний склад і досить тривалий термін придатності.

## 1.2 Дрібнодисперсні матеріали, як ефективний засіб поліпшення структури і властивостей будівельних сумішей

До мікронаповнювачів для бетонів і розчинів відносять природні та техногенні речовини в дисперсному стані в основному неорганічного складу. Основною відмінною властивістю мінеральних наповнювачів від хімічних добавок, є їх нерозчинність у воді. Також їх відмінність від наповнювачів полягає в невеликому розмірі зерен - всього до 0,16 мм.

У будівельній індустрії як мікронаповнювачі використовуються золи, вапняки, шлаки, кварцові і високодисперсні піски, мармурова мука, крейда, доломіт і багато іншого [14]. Введення шлаків і зол збільшує стійкість цементного каменю в прісних і сульфатних водах. Додавання кварцу, граніту і базальту збільшує кислотостійкість і лугостійкість. Тонкомолотий вапняк знижує водопотребу і розшарованість сумішей, підвищує їх водоутримуючу здатність і однорідність і, в той же час, зменшує усадку [15]. Крім вищевказаних властивостей, мікронаповнювачі істотно впливають на структурно-механічні та реологічні властивості цементного каменю. Додавання карбонатних мікронаповнювачів покращує водо-, морозо- і кислотостійкість цементного каменю. Карбонатні породи вступають в активну взаємодію з клінкерними мінералами цементу, тим самим беручи участь у формуванні структури цементного каменю.

До дрібнодисперсних матеріалів, які використовуються в якості мікронаповнювачів, зокрема відноситься мікрокремнезем у вигляді шламу від мокрого газоочищення виробництва феросиліцію (шлам МГВФ). Мікрокремнезем є відходом, який утворюється в процесі осадження в електрофільтрах при виробництві феросиліцію. Частинки мікрокремнезему значно менше цементу, містять велику кількість аморфного діоксиду кремнію, що стимулює виникнення пуцоланового ефекту. Пуцоланова реакція мікрокремнезему збільшує вміст гідросилікатів кальцію в портландцементі, що твердіє. У зв'язку з чим відбуваються зміни в структурі пор цементного каменю, що сприяє збільшенню міцності, морозостійкості, корозійної стійкості до впливу сульфатів і хлоридів [16, 17].

Кремнезем являє собою типовий кислий оксид, стійкий до кислот, крім цього аморфний мікрокремнезем може зв'язувати гідроксид кальцію, що утворюється при гідратації цементу [12, 18].

Досить невеликий гранулометричний склад і значна питома поверхня зерен аморфного кремнезему визначають високі пуцоланові властивості і позитивний вплив мікрокремнезему на властивості цементного каменю. [17, 19, 20]

Автори [21, 22, 23] вказують на те, що міцність перехідної зони між цементним розчином і великими зернами заповнювача менше міцності самого розчину. У цій зоні міститься велика кількість порожнин, що утворюються внаслідок скупчення вільної води поблизу зерен заповнювача. У порожнинах накопичується більша кількість частинок портландцементу і при відсутності мікрокремнезему утворюються великі кристали $Ca(OH)_2$, що розташовані паралельно поверхні заповнювача. Кристали портландиту мають меншу міцність, ніж гідратовані силікати кальцію CSH. У зв'язку з цим перехідна зона є слабкою ланкою в цементному камені. Додавання мікрокремнезему, навіть в невеликих кількостях, призводить до ущільнення структури перехідної зони за рахунок заповнення пустот. У зв'язку з цим зменшується величина кристалів портландиту і поліпшується їх орієнтації щодо зерен заповнювача, що сприяє зміцненню цієї слабкої зони бетону. В результаті знижується пористість перехідної зони і підвищується зчеплення тіста з заповнювачем [17].

При додаванні мікрокремнезему в кількості до 30% з суперпластифікатором можна отримати суміш з водоцементним відношенням не вище 0,3. Такі бетони можуть досягати дуже високої ранньої міцності і вони застосовуються там, де здійснюється робота над конструкціями, що знаходяться у вологих умовах [ 24].

У своїх роботах автори Макаревич М. С., Рунова Р.Ф. [25, 26] встановили, що введення в змішане в'яжуче мікрокремнезему сприяє більш швидкому формуванню пластичної міцності за рахунок підвищеної розчинності $SiO_2$ і подальшою інтенсифікацією утворення гідросилікатів кальцію. Також авторами встановлено, що введення до складу сухих штукатурних сумішей дрібнодисперсних

мінеральних добавок збільшує адгезійні властивості розчину при зчеплені з основою в результаті підвищення сумарної питомої поверхні суміші і збільшення площі контакту між штукатурним шаром і основою, а також за рахунок інтенсифікації процесів гідратації і гідролізу в системі. При цьому введення мікрокремнезему в кількості 5 - 15% збільшує міцність зчеплення розчину з основою на 40-58%; доломітового борошна і крейди - на 40-52%.

Згідно з результатами дослідження [27], введення цеолітвмісної породи призводить до формування більш міцної структури цементного каменю. Це обумовлено тим, що аморфний глинозем цеоліту зв’язує сульфат-іони і іони кальцію в гідросульфоалюмінати кальцію, які ущільнюють структуру і збільшують міцність.

Завдяки веденню цеолітвмісної породи поліпшено фізико-механічні показники затверділих розчинів: міцність при стисненні 10-15,4 МПа, при вигині 2,4-2,5 МПа, міцність зчеплення будівельного розчину з керамічною і бетонною поверхнями 0,149-0,186 МПа. При додаванні цеолітвмісної породи до 30% в суміші, забезпечується збільшення водоутримуючої здатності в 1,2 рази і відповідність марці по морозостійкості F 50.

У роботах [28, 29] пропонується використовувати тонкомолотий шлак в складі цементної композиції для отримання в'яжучих низьких марок, при економії цементу до 30%.

Методом Ритвельда показано, що різниця в кількісному сумарному вмісті гідратних новоутворень в системі цемент - мелений шлак при різному співвідношенні становить в різні терміни твердіння від 10 до 30% від сумарного вмісту їх в системі цемент - мелений пісок. Композиції з вмістом 20 % шлаку і піску, забезпечують підвищений вміст гідратного новоутворення, що підтверджується даними по міцності.

У дослідженнях [30, 31] встановлено, що зола в композиції з добавками ПАР (поверхнево активних речовин) і ефірами целюлози подовжує період коагуляційного структуроутворення цементних розчинів. Добавка СП викликає в

цементно-зольних системах більш інтенсивний розвиток кристалізаційного структуроутворення. У ранньому віці компоненти ПФМ (Поліфункціональний модифікатор бетону), представлені органічними добавками, виявляють певний стабілізуючий ефект на гідратацію цементно-зольних в'яжучих. У віці 28 діб характерний більш високий рівень гідратації цементу в цементно-зольних пастах з добавками ПФМ, ніж у цементних.

Виявлено [32], що кварцовий пісок підвищує розріджуючу дію аніоногенних пластифікаторів (П) і суперпластифікаторів. При цьому сприйнятливість цементно-піщаних сумішей з добавкою аніоногенних П і СП до вмісту піску залежить від складу і дозування ПАР. Найбільше збільшення розріджувальної дії модифікаторів при додаванні кварцового піску спостерігається при використанні фосфорорганічних добавок, які при високому вмісті дрібного заповнювача починають перевершувати відомі СП С-3. Великий вплив дрібного заповнювача, зокрема, кварцового піску, на розріджуючу дію П і СП обумовлено адсорбцією добавок на активних центрах піску і впливом їх на знак заряду поверхні останнього.

Герасимов А. В. [33] стверджує, що керамзитобетон огороджувальних конструкцій знесених будинків за умови його помелу в присутності пластифікатору С-3 може служити сировиною для отримання ефективної будівельної суміші.

Успанова А.С. [34] пропонує використовувати для поліпшення сухих будівельних сумішей некондиційні дрібні піски і відсів дроблення бетонного брухту. Для штукатурної розчинної суміші найбільш раціональним є витрата 30% некондиційного дрібного піску і 70% відсіву.

Автором розроблена комплексна модифікуюча добавка, що складається з золошлакової суміші (97,0 -99,5%) і суперпластифікатора С-3 (0,5-3%).

В результаті були розроблені склади штукатурних розчинних сумішей на збагачених дрібних пісках з поліпшеними технологічними характеристиками: життєздатністю (5,5-6,0 годин), водоутримуючою здатністю (98,0%), розшаруванням (5,7%), рухливістю (11, 9 см) і поліпшеними фізико-механічними властивостями (міцність на стиск 14,5-15,3 МПа, адгезія 0,54-0,69 МПа).

В роботі [35] на основі цементно-пилошлакових в'яжучих (ЦПШВ), отриманих змішуванням вихідних компонентів, добавки пластифікатора і дрібнозернистого кварцового піску, доведена можливість отримання сухих будівельних сумішей та розчинів на їх основі з 28-добової міцністю при стисканні 10-30 МПа при рухливості розчинної суміші 8-10 см.

Збільшення вмісту пилу-виносу клінкер-випалювальних печей призводить до зниження міцності розчинів при недостатньому вмісті доменного шлаку і суперпластифікатора. У малоцементних розчинах (витрата цементу до 200-250 кг/м$^3$) спільне введення доменного шлаку і пилу-виносу призводить до відчутного збільшення як 7-ми, так і 28-добової міцності на стиск.

Встановлено [36], що введення в сухі будівельні суміші тонкомолотого діатоміту дозволяє поліпшити технологічні властивості розчинних сумішей, підвищити водоутримуючу здатність до 94% і підвищити міцність зчеплення з основою.

Виявлено [37], що каолін збільшує клеючу здатність і адгезію покриття до основи, за допомогою своєї значної водоутримуючої здатності і гідрофільності каолін допомагає протіканню процесів гідратації цементно-каолінової суспензії, що в свою чергу дає можливість отримувати покриття малої товщини 2 ... 5 мм.

Встановлено [38], що найбільш ефективне при використанні конвертерних шлаків в складах композиційних будівельних матеріалів є введення їх в якості тонкомолотого порошку з питомою поверхнею 0,3 м$^2$/г і в кількості 20-40% від маси цементу.

Встановлено, що введення до складу шлакового композиту 30-50% від маси цементу аспіраційного пилу підвищує теплозахисні властивості на 10-15% і знижує середню густину на 15% зі збереженням міцності.

Необхідно відзначити, що на даний момент не існує єдиної думки щодо механізму впливу мікронаповнювачів на властивості цементного каменю, а саме на його міцність. Вважають [39, 40], що вплив мікронаповнювачів на властивості цементного каменю може бути пов'язаний або з реакцією активних гідравлічних

складових, або з підвищенням щільності упаковки частинок за рахунок невеликого розміру часток мікронаповнювачів.

### 1.3 Критичний аналіз результатів опублікованих досліджень

Під час аналізу вивчені роботи в області будівельних сумішей. Аналіз основних робіт наведено нижче.

У роботі автор Букін І. В. [41] запропонував використовувати для модифікації сухих будівельних сумішей гідрофобізуючу добавку. Розроблений штукатурний розчин, модифікований комплексною гідрофобізуючою добавкою, характеризується низьким водопоглинанням (3.6...4%); високою міцністю (14...16 МПа), паропроникністю 0,077...0,085 г/ (м·год.·Па) і морозостійкістю не нижче F 100.

Касаткіна А.В. [42] визначила, що спільна присутність гіперпластифікатора і модифікаторів $K_2SO_4$ або золю $SiO_2 \times nH_2O$ є сприятливим і забезпечує отримання підвищеного ефекту з просування частинок суміші вглиб основи і формує однорідну структуру по всій висоті зразка-балочки, що підтверджується близькими значеннями міцності при стисненні верхньої і нижньої половини бетонного зразка-балочки. Виявлено, що ремонтні розчини в присутності запропонованих добавок характеризуються підвищеною адгезійною міцністю, яка становить 2,8 - 3,6 МПа до бетонної основи, в залежності від класу бетону.

Для отримання сухих будівельних сумішей Бондаренко А. І [43] розробив чотири види композиційних в'яжучих з активністю 40-55 МПа. Аналіз властивостей композиційних в'яжучих показав, що використання метаморфогенного кварцу спільно з полікарбоксилатною добавкою дозволяє підвищити активність на 17% в порівнянні з ВНВ на основі інтрузивно-ендогенного кварцу і на 20% в порівнянні з портландцементом.

Розроблено склади сухих будівельних сумішей для наливних підлог на основі ВНВ-50 з використанням поліакрилового волокна, що дозволяє отримувати

розчинні суміші з маркою по рухливості $Р_к4$ і затверділий розчину на їх основі з класом по міцності В22,5-В35, адгезійною міцністю 0,7-1 МПа.

Дослідження Аубакирова Б. М. [44] показало, що ефективні сухі будівельні суміші на основі модифікаторів, що містять комплексний гідрофобізуючий компонент з в'язкопластичними властивостями і високодисперсний активний метакаолін, забезпечують високі гідрофізичні показники: водонепроникність W 9 - 12, низькі значення водопоглинання і капілярного підсосу (на 25-30%).

Темников Ю.Н. [45] показав, що додавання золю кремнієвої кислоти супроводжується збільшенням ступеня і глибини гідратаційних процесів, які посилюються використанням в якості модифікатора форміату кальцію, $Ca(CHOO)_2$. Вперше запропоновано використання модифікованого кремнезолю під назвою "Hardness-C" для проектування сухих будівельних сумішей з поліпшеними характеристиками міцності.

Мошковская С. В. [46] стверджує, що функціональні добавки (пластифікатори, полімери або ефіри целюлози), що володіють поверхнево-активними властивостями, уповільнюють початкові стадії процесу гідратації і структуроутворення в'яжучої композиції для гідроізоляційних сумішей на основі портландцементу, глиноземистого цементу і напівводного гіпсу. Однак в більш пізніші періоди твердіння міцність затверділого матеріалу з оптимальною кількістю, функціональних добавок на 45 - 55% перевищує міцність матеріалу аналогічного складу, що не містить комплексу функціональних добавок.

У своїй роботі Акчурин Т. К. [47] встановив, що жорсткість бетонних сумішей з добавкою фурфуролу на 10-15 сек. менше жорсткості бетону без добавки. Ведення фурфуролу зменшує вагове і об'ємне водопоглинання цементного каменю, знижує загальну пористість і зменшує дифузійну проникність і кількість сполучених між собою пор і капілярів. Фурфурол зменшує на 8-25% капілярну всмоктуваність.

Вивчення впливу добавки концентрату бардяного модифікованого (КБМ) на кінетику росту міцності будівельного розчину показало, що підвищені дози добавки уповільнюють процеси твердіння в перші 3 доби [48]. При подальшому

твердінні (7 діб) різниця в міцності розчину з добавкою і без добавки нівелюється і до 28 діб перевищує міцність контрольних зразків (без добавки) на 15-20%, а у віці 360 діб на 40-45%.

Було встановлено [49], що редиспергуючі добавки спільно з метилцелюлозою мають великі можливості для регулювання структуроутворення композитів в широкому діапазоні в'яжучих і наповнювачів.

Найкращі умови для зниження капілярного всмоктування досягаються в дуже вузькому діапазоні концентрації редиспергуючих добавок (Vinnapas 2,5 ... 2,7%). Введення редиспергуючої порошкоподібної добавки в концентрації 2,5-2,7% і оптимальної кількості (20-40%) кварцового меленого наповнювача, підвищує морозостійкість штукатурних розчинів.

Встановлено [50], що введення до складу хімічно активної добавки редиспергуючого полівінілацетатного полімеру забезпечує підвищення міцності при стисненні затверділої штукатурної суміші в 1,6 рази - від 2,5 до 4 МПа, а адгезію до бетонної основи - в 1,8 рази - від 1,2 до 2,2 МПа. При цьому оптимальна витрата редиспергуючого полімеру становить 2,5% від маси цементу - подальше підвищення його витрати не забезпечує збільшення міцності.

Згідно [51-55], полімерна фібра позитивно впливає на стиранність цементно-піщаного композиту, зменшуючи її на 20-25%, і збільшує міцність при розтягуванні на 16%. Введення волокон зменшує усадочні деформації і збільшує тріщиностійкість .

Авторами [56, 57] встановлено, що найбільш ефективна довжина поліпропіленових волокон діаметром до 15-17 мкм в композитах цементно-піщаних розчинів перебуває в межах 5-7 мм і залежить від розмірів пустот в наповнювачі. Кількість волокон в розчині, при якому міцність при стисненні збільшується на 15-30%, а при вигині на 40-70% не перевищує 0,2% від маси в'яжучого.

На основі своїх експериментів Попова О. С. [58] прийшла до висновку, що полівінілацетатна емульсія є основним компонентом, який збільшує адгезію, але,

у міру збільшення кількості полімерних волокон їх ефективність знижується. Добавка ПВА незалежно від кількості волокон збільшує опір до стирання композиту на 17-20%.

Також автором [59] встановлено, що оптимальним цементно-піщаним співвідношенням для сухих будівельних сумішей при якому формується міцна цементно-піщана матриця становить 1: 1,28.

Смирнов М. А. [60] на основі експериментальних даних визначив, що полівініловий спирт має пластифікуючий ефект. При оптимальній концентрації добавки - 0,5% від маси цементу зниження водопотреби цементно-піщаної суміші склало близько 18% в порівнянні з сумішшю без добавок, при цьому приріст міцності при стисненні склав близько 20%, а морозостійкості близько 70%.

Визначено [61], що меламін сульфонат в кількості 0,5% від маси цементу забезпечує на 20% зменшення В/Ц. Присутність 0,1% гідроксиетилцелюлози збільшує водоутримуючу здатність і в той же час міцність. Додавання 1,0% редиспергованого полімеру (РПП) на основі вінілацетату сприяє збільшенню адгезійної міцності більше, ніж в 2 рази при випробуваннях як в повітряно-сухих умовах, так і на протязі 50 циклів змінного заморожування і відтавання.

Дрималик А.С [62] показав, що при додаванні редиспергувальних порошків до сумішей на звичайному і безгіпсовому портландцементі, спостерігається незначне уповільнення термінів твердіння і збільшення міцності при стисненні. При цьому за рахунок швидкого структуроутворення міцність на стиск і відрив складів на безгіпсовому портландцементі з вмістом 1,0-1,5 мас% редиспергувального порошку перевищує міцність подібних складів на звичайному портландцементі на 10-15% і 50-60% відповідно.

Як показали проведені дослідження, безгіпсовий портландцемент може бути використаний для сухих будівельних сумішей, які призначені для використання при від’ємних температурах. У цьому випадку в якості прискорювача твердіння використовується $K_2CO_3$ в кількості 1,0-2,0 мас.%, а як сповільнювач тужавлення - 1,0 мас.% $H_3BO_3$. Найбільш ефективною пластифікуючою складовою в цьому випадку є полікарбоксилатний пластифікатор Melflux.

Автор [63] пропонує використовувати повітровтягувальний компонент гранульованої добавки на основі продуктів сульфатно-целюлозного виробництва, що містять смоляні і жирні кислоти. Він дозволяє направлено керувати параметрами умовно-замкнутої пористості, формуючи пори оптимальних розмірів до 300 мкм при факторі відстані менше 0,25 мм. Це забезпечує суттєве підвищення морозостійкості затверділих розчинів у порівнянні з аналогом без вмісту добавок.

При веденні гранульованих добавок в оптимальному дозуванні 9-10% від маси цементу можливо отримати сухі суміші з широким спектром марок по рухливості від ПК2 до ПК4 і по міцності від М75 до М250.

Автори вважають [64, 65, 66], що високий вплив на міцність цементного каменю виявляють добавки порошкових полімерів, які володіють високою в'язкістю в водних розчинах, мають розгалужену молекулярну структуру, здатні максимально розчинятися в цементно-піщаному розчині за технологічний проміжок часу 20-35 хв .

Встановлено, що редиспергованi латексні порошки слабо впливають на реологічні і технологічні властивості свіжоприготовлених розчинів, будучи пружно-в'язкими елементами в структурі цементно-піщаного композиту, здатні до 5-10 раз підвищувати міцність на стиск, вигин, зсув і відрив.

Великановой І.С. [67] запропоновано вводити в рецептуру сухої суміші добавку сульфату алюмінію. Виявлено підвищення міцності при стисненні оздоблювального складу з добавкою сульфату алюмінію в 1,5-2 рази. Встановлено оптимальний вміст добавки сульфат алюмінію в складі сухої суміші, що становить 5% від маси сухих компонентів суміші.

Встановлено, що введення до складу сухої суміші добавки сульфату алюмінію прискорює процес висихання оздоблювального шару.

Кіракевіч І.І. [68] експериментальними дослідженнями встановила багатофункціональну дію тонкодисперсних алюмосилікатних і карбонатних мінеральних добавок в цементуючих системах в умовах підвищеної рухливості (270-410

мм), що проявляється в стабілізуючій функції на стадії отримання реологічно активної і однорідної суміші за рахунок заповнення міжзернового простору. При цьому коефіцієнт водовідділення цементних систем зменшується в 2 рази, а водоутримуюча здатність виростає на 9,7% в порівнянні з портландцементом ПЦ І-500.

Автори [69, 70] пропонують збільшити міцність сухих будівельних сумішей за рахунок дисперсного армування базальтовими волокнами. В результаті порівняльного аналізу стійкості базальтових і інших мінеральних волокон в середовищі, що імітує середовище тверднучого портландцементу, виявлено: базальтові волокна за своєю стійкістю в середовищах $Ca(OH)_2$ , $Na_2O$, $K_2O$, які відповідають тверднучій системі портландцементу, поступаються тільки цирконієвим волокнам і більш стійкі по відношенню до інших мінеральних волокон. Оптимальний діаметр волокон складає 15 мкм. При цьому діаметрі руйнування поверхні волокна гідратними фазами відбувається на глибину не більше 4 мкм і процес носить затухаючий характер. Встановлено, що при наявності в складі волокон більше 0,1% і довжини 5 мм крихкий характер руйнування змінюється на пружно-в'язкий.

Чебикіним А. А. [71] доведено доцільність введення добавок полівінілацетатної емульсії, в кількості 3,5% від ваги цементу, в декоративні бетони і розчини, що дозволяє підвищити їх довговічність (в 1,5 рази), знизити витрату білого цементу (на 20-25%).

## 1.4 Мета і завдання дослідження

Проведений аналіз наукових джерел показав, що поліпшення властивостей сухих будівельних сумішей є перспективним напрямком науково-дослідної діяльності. У порівнянні з іншими напрямками досліджень, сухі будівельні суміші для наливних підлог вивчені недостатньо.

В сучасних економічних умовах на перший план виходять завдання щодо здешевлення кінцевого продукту без погіршення його якості. Ефективним способом зниження собівартості і розширення номенклатури сухих будівельних сумішей є застосування в їх складах змішаних в'яжучих з наповнювачами з місцевої мінеральної сировини і побічних продуктів виробництва.

Найбільш поширеним побічним продуктом виробництва металургійної галузі є шлам МГВФ, що містить в своєму складі велику кількість діоксиду кремнію і оксидів металів. У роботах авторів Казімагомедова І. Е., Мчедлова-Петросяна О.П., Ушерова-Маршака А.В., Виродова В. І., Удачкіна І.Б., Котляра Н.І., Терехова Б. Ф., Братчикова В. Г., Трофімова Б. Я. та ін. проводилися дослідження використання шламу від сухого газоочищення виробництва феросиліцію. Виконаний аналіз властивостей бетонів з додаванням шламів дозволив підтвердити високу ефективність застосування відходів феросплавної промисловості в якості мінеральної добавки в технології збірного бетону та залізобетону.

Дослідження [35, 72, 73, 74] в області змішаних в'яжучих показали, що структура і міцність цементного каменю зі змішаних в'яжучих з дрібнодисперсними наповнювачами залежать від речового складу, міцності і їх структури. Дрібнодисперсні наповнювачі можуть хімічно взаємодіяти з мінералами цементного розчину і приймати участь в структуроутворенні цементного каменю на етапі фізико-механічних перетворень, що дозволяє застосовувати їх для спрямованого регулювання властивостей цементних розчинів. Оптимальний вміст мікронаповнювачів в сухій суміші залежить від мінералогічного складу вихідного цементу, тонини і способу помелу компонентів і в середньому становить 5-30%.

У той же час використання шламів від мокрого газоочищення вважалося неефективним [75]. В науковій літературі не було виявлено відомостей про вплив шламу від мокрого газоочищення виробництва феросиліцію на водопотребу, водовідокремлення, терміни тужавлення, міцність і на інші властивості цементних систем і сухих будівельних сумішей.

Не досліджений спільний вплив на властивості цементного розчину шламу МГВФ та інших дрібнодисперсних матеріалів таких як: керамзитовий пил, шлам водопом’якшення від ТЕЦ.

Не розроблена технологія отримання сухих будівельних сумішей з наповнювачем з шламу МГВФ.

За результатами аналізу, вивчених літературних джерел можна зробити висновок про те, що потенціал застосування відходів виробництва, зокрема шламу МГВФ, керамзитового пилу і шламу водопом’якшення ТЕЦ, в якості замінників природної мінеральної сировини при отриманні змішаних в'яжучих для наливних підлог повністю не розкритий.

На підставі літературного огляду і попередніх досліджень, проведених в лабораторії кафедри будівельних матеріалів і виробів ХНУБА, була запропонована **наукова гіпотеза** , яка полягає в отриманні сухих будівельних сумішей для наливних підлог з підвищеними фізико-механічними характеристиками і зниженими усадковими деформаціями за рахунок введення активних мінеральних добавок, які формують дрібнодисперсні гідросилікати і гідроалюмінати кальцію. Розмір яких в 15-25 разів менше ніж у звичайного цементного каменю.

На підставі вищевикладеної гіпотези сформульовані мета і завдання досліджень.

**Метою** дисертаційної роботи є теоретичне обґрунтування та експериментальне підтвердження використання шламу від мокрого газоочищення виробництва феросиліцію (шлам МГВФ), керамзитового пилу і шламу водопом’якшення ТЕЦ для підвищення фізико-механічних властивостей сухих будівельних сумішей для наливних підлог.

Для досягнення зазначеної мети **поставлено наступні основні задачі**

– виконати аналіз існуючих даних та теоретично обґрунтувати можливість підвищення експлуатаційних характеристик розчинів на основі сухих будівельних сумішей для влаштування наливних підлог за допомогою шламу МГВФ, керамзитового пилу і шламу водопом’якшення ТЕЦ;

– розвинути існуючі теоретичні уявлення про процеси гідратації та структуроутворення в цементних розчинах у присутності шламу МГВФ, керамзитового пилу і шламу водопом'якшення ТЕЦ;

– виконати комплексні лабораторні дослідження з метою перевірки нових теоретичних уявлень та розробки високоефективних модифікованих сухих будівельних сумішей для наливних підлог;

– виконати дослідно-промислові дослідження та впровадити нові матеріали й технології з виробництва сухих будівельних сумішей та наливних підлог на їх основі.

## ВИСНОВКИ ПО РОЗДІЛУ 1

1. Виробництво сухих будівельних сумішей переважно орієнтовано на використання імпортних модифікуючих хімічних добавок. В Україні їх виробляється мало.

2. До недавнього часу в промислових масштабах для виробництва оздоблювальних робіт широко використовувалися товарні розчини, оскільки пропоновані на ринку сухі будівельні суміші значно дорожчі.

3. При виробництві сухих будівельних сумішей виробники, як правило, використовують цемент марки ПЦ-500, що в поєднанні з дорогими хімічними добавками імпортного виробництва призводить до істотного подорожчання будівельних розчинів.

4. Відсутні однозначні висновки про вплив шламу від мокрого газоочищення виробництва феросиліцію на цементні системи.

5. Не проведено вивчення можливості застосування шламів від мокрого газоочищення для модифікації сухих будівельних сумішей.

# РОЗДІЛ 2
# МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ, ОБЛАДНАННЯ І МАТЕРІАЛИ

## 2.1 Характеристика використовуваних матеріалів

Для приготування сухих будівельних сумішей застосовували випробувані за стандартною методикою наступні матеріали:

● **в'яжуче** - портландцемент марки ПЦ 1-500 Н, що відповідає вимогам ДСТУ Б В.2.7-46: 2010 з питомою поверхнею 4300-4500 см$^2$/г, виготовлений на заводі м. Балаклія Харківської області. Хімічний, мінералогічний склад, терміни тужавлення і нормальна густота представлені в таблицях 2.1-2.3.

Таблиця 2.1 Хімічний склад портландцементу

| Матеріал | Склад елементу в % | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $SiO_2$ | $Fe_2O_3$ | $Al_2O_3$ | CaO | MgO | $SO_3$ | в.п.п |
| Портландцемент М 500 | 23,7 | 3,38 | 5,20 | 59,96 | 2,11 | 2,89 | 0,4 |

Таблиця 2.2 Фізико-механічні характеристики портландцементу

| Матеріал | Нормальна густота, % | Час тужавлення, год., хв. | | В/Ц | Міцність, МПа; в віці, діб. | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | при стиску | | при вигині | |
| | | початок | кінець | | 2 | 28 | 2 | 28 |
| Портландцемент М 500 | 26,7 | 1,43 | 4,35 | 0,4 | 25,1 | 50,5 | 4,6 | 6,5 |

Таблиця 2.3 Мінеральний склад цементного клінкеру

| Вміст мінералів клінкеру, % | | | |
|---|---|---|---|
| $C_3S$ | $C_2S$ | $C_3A$ | $C_4AF$ |
| 65,4 | 18,1 | 4,1 | 12,4 |

● **заповнювач** пісок кварцовий Безлюдівського кар'єра Харківської області з модулем крупності 1,31 мм. За зерновим складом пісок відноситься до групи дрібних і дуже дрібних і може використовуватися для виготовлення сухих будівельних сумішей для основного і фінішного шарів наливної підлоги. Хімічний склад і фізико-механічні властивості піску наведені в таблицях 2.4 і 2.5.

Таблиця 2.4 Хімічний склад піску

| Матеріал | Вміст елементу в % | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | CaO | MgO | FeO | MgO | Прим |
| Пісок кварцовий | 95,6 | 1,53 | 1,01 | 0,28 | 0,52 | 0,73 | 0,33 |

Таблиця 2.5 Фізико-механічні характеристики піску

| Дійсна густина г/м$^3$ | Насипна густина, кг/м$^3$ | Порожнинність, % | Зерновий склад, повні залишки, % | | | | | Модуль крупності, мм | Пилоподібні мулисті % | Органічні домішки |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 2,5 | 1,25 | 0,63 | 0,315 | 0,14 | | | |
| 2,63 | 1525 | 42 | 0,1 | 0,2 | 1,7 | 26,6 | 71,4 | 1,31 | 1,5 | Світліше еталону |

● **Шлам від мокрого газоочищення виробництва феросиліцію Стаханівського феросплавного заводу.**

В процесі вуглетермічного відновлення кремнію в закритих електропечах утворюється газ, що в основному складається з окису вуглецю. Цей газ відправляється на мокре газоочищення. Складовими частинами якого є: похилий газохід, шламовідокремлювач, труби Вентурі, краплевловлювач. Газ, проходячи газоочисні апарати, очищається від пилу.

Очищений газ використовується в котельні заводу, а шлам скидається в шламонакопичувач. На заводі є:

- відпрацьований шламонакопичувач, об'ємом шламу 650 тис. м$^3$.

- в 1994 році був введений в експлуатацію новий шламонакопичувач, розрахований на 925 тис. м$^3$ шламу. В даний час шламонакопичувач практично повністю заповнений, а будівництво нового шламонакопичувача вимагає значних

капітальних витрат, відчужує землю і завдає шкоди навколишньому середовищу. Тому заводом спільно з рядом науково-дослідних інститутів (Харківським національним університетом будівництво та архітектури, НДІ - Автоскло, НВО «Енергосталь» та ін.) В даний час проводиться комплекс досліджень з метою утилізації шламу.

Шлам МГВФ зберігається у відвалах Стаханівського феросплавного заводу, в таких умовах зберігання він поступово збирається у грудки і використовувати його в такому вигляді не можливо. Тому його необхідно спочатку висушити, а потім подрібнити. Подрібнення шламу, можна проводити двома способами: на дезінтеграторі (сухий помел) і в кульових млинах (мокрий помел). У кульових млинах подрібнювати шлам не є можливим, так як відбувається налипання його до стінок млина. Тому був використаний перший спосіб. Попередньо висушений шлам МГВФ подрібнено в дезінтеграторі, в результаті чого отриманий мікронаповнювач із середньою густиною 180-250 кг/м$^3$ і питомою поверхнею 15000-25000 см$^2$/г.

У дослідженнях використовували три види МГВФ: 1 - шлам, отриманий відразу після виробництва; 2-шлам, що пролежав в шлам-басейні п'ять років після виробництва; 3 - шлам, що пролежав в шлам-басейні більше 25 років після виробництва. Хімічний склад яких наведено в табл. 2.6.

Таблиця 2.6 Хімічні склади шламів МГВФ з міста Стаханова.

| Термін зберігання шламу | Вміст компонентів, % | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $SiO_2$ | $Fe_20_3$ | $A1_2O_3$ | CaO | MgO | $K_2O$ | $Na_2O$ | $TiO_2$ | $P_2O_5$ | MnO | в.п.п. |
| Одразу після виробництва | 69,9 | 3,0 | 2,5 | 4,6 | 1,7 | 1,1 | 0,7 | 0,08 | 0,06 | 0,04 | 16,32 |
| П’ять років після виробництва | 72,6 | 3,5 | 2,8 | 3,6 | 1,5 | 1,0 | 0,8 | 0,07 | 0,07 | 0,03 | 14,03 |
| Більше 25 років після виробництва | 81,3 | 3,6 | 3,5 | 1,2 | 1,0 | 0,9 | 0,65 | 0,1 | 0,03 | 0,01 | 7,71 |

● **Керамзитовий пил** являє собою дрібнодисперсний коричневого кольору кремнезем вмісний матеріал, що володіє властивостями активних мінеральних добавок, густиною 1200 кг/м$^3$ і питомою поверхнею 3000 - 5000 см$^2$/г.

Пил електрофільтрів виробництва керамзиту складається з глинистих частинок показник заломлення яких $N_{ср}$ = 1,56 і з каркасних алюмосилікатів зі значним ступенем заміщення $Si^{4+}$ на $Al^{3+}$. Хімічний склад пилу представлений в таблиці 2.7.

Таблиця 2.7 Хімічний склад керамзитового пилу

| Найменування матеріалу | Вміст компонентів, % | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | CaO | MgO | $K_2O$ | $TiO_2$ | $SO_3$ | $Na_2O$ | $P_2O_5$ | MnO | п.п.п. |
| Керамзитовий пил | 61,65 | 16,2 | 7,8 | 1,76 | 3,11 | 2,46 | 1,19 | 1,16 | 0,94 | 0,31 | 0,28 | 3,14 |

На великих керамзитових заводах щодоби може утворюватися до 7-8 тон керамзитового пилу, найчастіше, який вивозитися на звалище.

Вплив на властивості сухої будівельної суміші добавок і наповнювачів було перевірено відповідно до [76].

● **шлам водопом'якшення** від Харківської ТЕЦ - 5 завдяки своїй дисперсності (більш 2870 см$^2$/г) і своєрідності структури частинок дозволяє значно поліпшити ефективність дії пластифікатора, модифікованої целюлози і редиспергованого сополімерного порошку [77]. Даний мінеральний модифікатор відноситься до добавок поліфункціонального призначення, що збільшує пластичність, водоутримуючу здатність, зменшує розшарованість цементних композицій. Введення шламу водопом'якшення Харківської ТЕЦ - 5 в суху будівельну суміш дозволяє змінювати комплекс її структурно-механічних властивостей: сповільнювати тужавлення, регулювати в'язкість, знижувати усадочні явища [77]. У хімічному складі шламу водопом'якшення переважає карбонат кальцію ($CaCO_3$) - 98.2% і діоксид кремнію - інше.

● **редиспергований сополімерний порошок** – сополімеру вінілацетату і етилену марки Dairen DA 1200, фірми Dairen Chemical Corporation, Китай. Дозволяє підвищити стійкість розчину до утворення тріщин, поліпшити еластичність суміші і підвищити стійкість до впливу навколишнього середовища, що істотно збільшує довговічність покриттів. Під час твердіння суміші формуються плівки, які служать клеєм, що забезпечує хороше зчеплення матеріалів [78, 79].

● **Пластифікатор** марки MELFLUX 2651 F виробництва BASF Construction Polymers GmbH, Німеччина. Ведення до складу пластифікатора MELFLUX 2651 F призводить до зниження ступеня розшарованості розчинної суміші, поліпшення легкоукладальності і якості поверхні виробів за кількістю та розміром пор [80].

● **Ефір целюлоза** Bermocoll CCA 425, виробництва AkzoNobel, являє собою модифікований неіоногенний водорозчинний ефір целюлози. Має вигляд білого порошку з розміром частинок менше 300 мкм і вологістю до 4%. Використовується як добавка в сухій суміші для поліпшення легкоукладальності, консистенції, водопоглинання і збільшення відкритого часу. Завдяки вмісту Bermocoll CCA 425 суха будівельна суміш для наливних підлог набуває кращу адгезію до основи [81].

● **Вода** для замішування бетонів використовувалася звичайна водопровідна, питна вода, що має водневий показник *PH* більше 4 - некисла. Не забарвлює лакмусовий папір у червоний колір, відповідає - [76].

## 2.2 Спосіб приготування сухої суміші для досліджень.

Приготування сухої будівельної суміші для проведення досліджень складалося з таких етапів.

Перший етап: в змішувач в заданій пропорції відповідно до рецептури надходять цемент і пісок. Процес змішування триває протягом 5 хв.

Другий етап: приготування комплексної добавки. У змішувач надходять компоненти в наступній послідовності:

1. порошок пластифікатор Melflux і редиспергований сополімерний порошок DA 1200, перемішуються протягом 5 хв.;

2. додається модифікована целюлоза у вигляді Bermocoll CCA 425 і процес перемішування триває 5 хв.

3. після попередньої сушки в сушильній шафі і помелу на дезинтеграторі ДЕЗИ II МЛ ІФ зі швидкістю 5000-6000 тис. обертів за хвилину вводиться шлам МГВФ і процес перемішування триває 5 хв.

4. керамзитовий пил або шлам водопом'якшення Харківської ТЕЦ - 5 вводиться разом зі шламом МГВФ. Перемішування всіх компонентів триває 10 хв.

Тривалість циклу змішування займає 25 хв. Після чого суміш готова для проведення досліджень.

### 2.3 Методики проведення досліджень

Випробування цементу було проведено відповідно до [82-84]. Визначено: тонкість помелу цементу, його питома поверхня, нормальна густота цементного тіста, терміни тужавлення цементного тіста, міцність при вигині і стиску зразків, марка цементу.

Випробування дрібного заповнювача (піску) було проведено відповідно до [85, 86]. Визначено зерновий склад і модуль крупності піску, насипну густину, дійсну густину, порожнистість піску, вміст пилуватих і глинистих часток, вміст органічних домішок в піску.

Розтічність, нормальна густота і терміни початку тужавлення визначались по [82], морозостійкість - по [87], водопоглинання - по [88].

**Визначення міцності зчеплення розчину з щільною основою.** На бетонні кубики 70,7х70,7х70,7 мм було нанесено розчин шаром 4 мм. Підготовлені зразки тверднули в нормально-вологісних умовах протягом 28 діб. Для проведення випробування на поверхню штукатурного розчину за допомогою епоксидного клею були наклеєні сталеві циліндри радіусом 0,5 см. Склеєна система тверднула протягом 8 годин при кімнатній температурі.

Навантаження здійснювалося на установці для випробування на розтяг. Міцність зчеплення було визначено за формулою:

$$R_{сц} = F / S, \quad (2.1)$$

де:

F – зусилля відриву, Н; S – площа основи приклеєного циліндра, м$^2$

**Визначення усадки розчину** . Величина усадки розчину, що твердіє, визначалася на призмах з розмірами 40 мм × 40 мм × 160 мм по [89].

Усадку зразків-призм розмірами 40х40х160 мм була виміряна за допомогою штативів, оснащених індикаторами годинникового типу з ціною поділки 0,01 мм і 0,002 мм. Після 24 годин твердіння опалубка була знята і зразки встановлювались в штативи. Зразки випробовувалися при температурі близько 20 $^0$С і відносній вологості 75%.

**Визначення стійкості розчину до стирання.** Опір стиранню цементного каменю був визначений відповідно до [90]. Зразки мали форму куба з ребром завдовжки 70,7 мм. Вимоги по точності розмірів і форми зразків, методів їх формування та зберігання витримувалися відповідно з [91]. Випробування проводилися серіями в яку входило по три зразка кожного складу.

**Визначення опору удару.** Випробування на ударну стійкість матеріалу виготовленого з сухої будівельної суміші проводилося за методикою, описаною в [92], за допомогою копра для випробування циліндричних зразків на удар. Зразки представляли собою циліндри діаметром і висотою 25 мм. Копер для проведення даного випробування має вигляд масивної металевої опори з двома закріпленими в ній напрямними стержнями. Внизу копра є ковадло масою близько 50 кг, забите в підлогу. На ковадло встановлювали випробовуваний зразок. По металевих напрямних пересувається сталева гиря масою 2 кг. Механізм влаштований так, що падаюча гиря вдаряє по зразку через підбабок внизу якого є сферична поверхня радіусом 1 см, що стикається зі зразком.

Удари здійснювались точно в центр верхньої площини зразка. Перший удар було завдано з висоти 1 см, другий - з 2 см і так до появи першої тріщини

на зразку. За показник опору зразка удару приймався порядковий номер удару, при якому зразок руйнувався. За остаточний результат було взято усереднене значення появи тріщини на трьох зразках, виконаних з одного складу.

Опір удару ($R_{уд}$) визначається роботою, необхідною для руйнування зразка і обчислюється за формулою:

$$R_{уд} = \frac{mg\sum n}{V} \tag{2.2}$$

$$R_{уд} = \frac{mgh}{V} = \frac{кг \cdot м/с^2 \cdot м}{м^3} = \frac{Н \cdot м}{м^3} = \frac{Дж}{м^3} \tag{2.3}$$

де $m$ - вага гирі, кг;

g - прискорення вільного падіння, м/с$^2$;

$n$ - порядковий номер удару, що зруйнував зразок (фактично, це висота падіння гирі, h.);

$V$ - об'єм зразка, м$^3$.

**Фізико-хімічні дослідження.** Для проведення досліджень були використані рентгенографічний, дериваторафічний, електронно-мікроскопічний методи аналізу. За допомогою приладів – дифрактометр ДРОН - 1,5, дериватографа Q-1000D системи F. Paulik – J. Paulik – L. Erdey (Угорщина), електронного мікроскопа "Dgeol -25JS" відповідно. Для розшифрування результатів рентгенографічного та диференційно-термічного аналізів використовували літературні джерела [93-95].

Електроповерхневі властивості шламу МГВФ, керамзитового пилу і шламу водопом’якшення Харківської ТЕЦ - 5 досліджувалися в електростатичному полі високої напруги на приладі «Розряд» за методикою [96, 97].

Електрод приладу «Розряд» був розташований на штативі над навіскою на відстані 1 см. На нього подавався струм напругою 5 кВт, при цьому електрод набував або позитивного, або негативного заряду. Під дією електричного поля частинки, протилежно заряджені щодо заряду електрода, притягувалися. Після цього електрод відводився убік і знімалась напруга. Частинки, які перемістились

на електрод, зважувались з точністю до 0,001 г. На наступному етапі експерименту полярність електрода була змінена. В кінці на склі залишалась навіска, частинки якої були заряджені електронейтрально. Їх також було зважено..

Вимірювання проводилося не менше 3-х разів, кожен раз з новою навіскою. За результат було взято середнє значення трьох вимірів. Вміст частинок з негативно, позитивно і електронейтрально зарядженою поверхнею визначався у відсотках по масі від маси всієї навіски і в результаті були зроблені висновки про переважаючий знак поверхневого заряду, досліджуваних дисперсних матеріалів.

**Оптимізація складу** проводилась методом математичного планування експерименту. Для цього використані базові в матеріалознавстві експериментально-статистичні моделі – поліноміальні моделі 2-го порядку.

$$Y = A_0 + \sum_{i=1}^{k} A_i X_i + \sum_{i<j} A_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^{k} A_{ii} X_i^2 \qquad (2.4)$$

де $Y$ – параметр оптимізації;

$X_i \ldots X_n$ – змінні параметри;

$A_0, A_i, A_{ij}, A_{ii}$ – коефіцієнт поліному.

Планування експерименту щодо оптимізації складу сухої будівельної суміші була проведена по методиці повнофакторного експерименту $3^k$ , де $k = 2$. Оптимальність такого методу полягає в тому, що коваріаційна матриця $D$, розміром $(k + 1)*(k + 1)$ - діагональна, отже всі оцінки коефіцієнтів незалежні [98]. За змінний параметр $X_1$ прийнято процентний вміст шламу по відношенню до цементу, а $X_2$ процентний вміст керамзитового пилу по відношенню до цементу.

Значимість коефіцієнтів регресії визначалася за допомогою критерію Стьюдента. Правильність моделі була перевірена за критерієм Фішера.

## ВИСНОВКИ ПО РОЗДІЛУ 2

1. Здійснено підготовчі роботи, необхідні для проведення досліджень. Вивчено хімічний склад і властивості компонентів для виготовлення сухої будівельної суміші. Проаналізована нормативна база, що стосується теми дисертаційної роботи.

# РОЗДІЛ 3
# ТЕОРЕТИЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРИЙОМІВ, ЩО ЗАБЕЗПЕЧУЮТЬ ПІДВИЩЕННЯ МІЦНОСТІ СУХІЙ СУМІШІ НА ЦЕМЕНТНОМУ В'ЯЖУЧОМУ

## 3.1 Направлене структуроутворення з урахуванням механізму гідратаційного твердіння портландцементу в розчинах

Вивчення цементного розчину на ранніх стадіях твердіння дало можливість визначити типи структур, що формуються в різних умовах тверднення цементних розчинів і їх вплив на міцність цементного каменю. Цими структурами за твердженням [99,103], є коагуляційні, умовно-коагуляційні та кристалізаційно-конденсаційні структури.

Під час твердіння цементного тіста утворюються всі перераховані вище структури. Вплив кожної з них на загальну міцність залежить від їх хімічного і мінералогічного складів, величини В/Ц, умов твердіння та інших факторів. Процес тверднення і набуття міцності цементним розчином полягає в появі і розвитку контактів зрощення між частинками гідратів і залишками зерен цементів. Для повноцінного розвитку процесу твердіння, необхідний процес структуроутворення, що протікає в основному при наявності "обмежених" умов по [20].

Залежно від умов твердіння цементу, він може досягати різних значень рівня ранньої і марочної міцності, структурної міцності, швидкості тверднення і проникності [104].

В основі твердіння портландцементу лежать процеси структуроутворення, що ґрунтуються, в свою чергу, на процесах гідратації в умовах обмеженого простору. Іншими словами, процеси гідратації і тверднення цементів пов'язані між собою опосередковано - через структуроутворення.

Кількісний вміст гідратів в цементному камені, їх морфологія, дисперсність, гранулометрія, величина В/Ц, якість ущільнення, режим твердіння та ін., визначають кількість, форму і розмір пор в цементному камені. Ці ж фактори

відіграють основну роль у формуванні структурної міцності в цементному камені. Виходячи з цього, існує досить поширена думка [24, 105, 106] про те, що пористість цементного каменю є одним з основних структурних факторів, від якого залежить його міцність і інші технічні властивості.

Так в роботі [105] залежність міцності і загальної пористості представлена рівнянням:

$$f = AX^n \tag{3.1}$$

де $f$ - міцність при стисненні цементного каменю

$A$ - параметр, що характеризує міцність цементного гелю;

$X$ - відношення об'єму гелю до суми об'ємів гелю і капілярного простору;

$n$ - константа, рівна 2,6-3,0 в залежності від властивостей цементу.

В роботі [107] аналогічна залежність має вигляд:

$$\Pi_t = \Pi_0 \times e^{-KR_{\text{цк}}} \tag{3.2}$$

де $R_{цк}$ - міцність цементного каменю;

$П_t$ - пористість цементного каменю при міцності $R_{цк}$ ;

$П_0$ - пористість при нульовій міцності;

*До* - константа, рівна $2{,}6 \cdot 10^5$.

В роботах [108-110] відзначається, що міцність і інші властивості затверділого цементного розчину залежать як від об'єму, так і від характеру пор. Тому викликає інтерес класифікація пор за їх розмірами. У табл. 3.1 [111] наведені приклади таких класифікацій.

Всі ці характеристики дозволяють судити про структуроутворення при твердінні цементного тіста. Однак, вони дозволяють це робити тільки опосередковано не кількісно і в основному на початкових стадіях процесу твердіння. В цілому ж процес структуроутворення триває протягом усього періоду існування цементного каменю. Структуроутворення відбувається за допомогою процесів гідратоутворення і фазових перетворень при взаємодії в'яжучого з водою і повною мірою відображає процес накопичення гідратних фаз, що кольматують пори в системі "портландцемент-вода".

Таблиця 3.1 Класифікація пор цементного каменю за розмірами

| Розмір | Характеристики | Стан води в порах | Властивості цементного каменю, на який впливає розмір пор |
|---|---|---|---|
| Макропори | | | |
| 1100-15 мкм | Великі сферичні порожнини | Має властивості просторової фази | Міцність, проникність |
| Капілярні пори | | | |
| 15-0,05 мкм | Великі капіляри | Теж | Теж |
| 50-10 нм | Капіляри середнього розміру | Помірна дія поверхового натягу | Міцність, проникність, усадка при високій вологості |
| Пори гелю | | | |
| 10-2,5 нм | Малі гелеподібні капіляри | Сильна дія поверхового натягу | Усадка |
| 2,5-0,5 нм | Мікропори, пори гелю, пори між кристалами | Сильно адсорбовані меніски не утворюються | Усадка, повзучість |
| 0,5 нм | Мікропори. Пори в крісталітах | Структуроподібна | Теж |

На структуроутворення впливають: дисперсність; гранулометрія; гідратаційна активність цементного порошку; процес накопичення гідратних новоутворень і заповнення ними міжзернового простору; морфологія гідратних частинок, їх дисперсність, агрегатний стан, кількість і характер контактів зрощення; процеси перекристалізації гідратів і ін. Оцінка структурної пористості цементного каменю дозволяє визначити ступінь впливу цих факторів на формування фізичної структури цементу під час твердіння.

Цементний камінь повинен бути однорідним мікропористим матеріалом з максимально рівномірним розподілом твердої фази, яка складається з тонкодисперсних щільноупакованих гідратів анізометричної морфології з великим числом контактів зрощення. Частка твердої складової цементного каменю повинна бути підібрана відповідно до призначення того чи іншого матеріалу.

Формування цементного каменю починається з замішування цементної суміші. Початковим актом замішування є адсорбція молекул іонів води поверхнею

частинок в'яжучого, яка відбувається під дією поверхневої енергії на межі твердої фази і рідини. Якщо при цьому енергія взаємодії перебуває в межах від 200 до 800 Дж/моль води, тоді спостерігається явище хемосорбції [112].

Адсорбція води відбувається локалізовано, переважно на активних центрах мінералів цементного клінкеру у вигляді поверхневих дислокацій. Активні центри мають особливу структуру, для якої характерні коливання на поверхні атомних орбіталей. Вони можуть з'являтися в результаті розриву ковалентної компоненти зв'язків в кремнієво-кисневих тетраедрах $[SiO_4]^{4-}$, які складають основу силікатних матеріалів.

В результаті швидкої початкової реакції на поверхні цементного зерна формується досить щільна плівка новоутворень, яка ускладнює доступ води до поверхні зерна. В результаті настає індукційний період, при якому загальний процес сповільнюється і система практично не твердне. В рідкій фазі триває наростання концентрації іонів $OH^-$, $K^+$, $Na^+$ та інших до рівноважного рівня, після чого процес гідратації прискорюється [113, 114, 115].

Одночасно під гідратною плівкою відбувається активне зростання твердих новоутворень. Тверді новоутворення під цією плівкою збільшуються в об'ємі, створюють під нею напругу, яка в кінцевому підсумку розриває її і вивільнює продукти реакції в рідку фазу. З цього моменту гідратаційне твердіння відчутно прискорюється.

Поверхні цементних частин характерна полімінеральність. З хімічної точки зору вона формується атомами кальцію, кремнію, заліза, алюмінію і кисню. При цьому кількість атомів кисню перевищує суму інших атомів $C_2S$ або є рівною - $C_3S$ і $C_3A$.

Пересичений стан розчину є основою для зародження частинок новоутворень. Це проміжний стан між іонними розчинами і колоїдними системами. При збільшенні пересичення зростає кількість асоціантів в формі квазікристалів, які з плином часу розпадаються під дією теплового руху і виникають в інших місцях.

Початковий етап росту кристалів відбувається в кінетичній і в дифузійній областях. Структура цементного каменю через велике пересичення являє собою колоїдну фазу цементного каменю, що складається з різних агрегатів.

З окремих фаз можна виділити фазу *C-S-H* , яка містить в основному димери $(Si_2O_7)^6$ і незначну кількість полімерів $[SiO_4]$ на більш пізніх стадіях розвитку. Діортогрупа $(Si_2O_7)^6$ є основним кремнієво-кисневим радикалом в гідросилікатах, яка складається з двох тетраедрів, з'єднаних вершинами через атом кисню. Аніон $(Si_2O_7)^6$ виконує роль основи для побудови нових кремнієво-кисневих ланцюжків. Було встановлено [116,117] що в цих структурах є можливість оборотної заміни частини ортотетраедрів на рівні по заряду і об’єму групи гідроксилу $4(OH)^-$. На рисунку 3.1 [117] представлена схема низькоіонного $C_2S$ α-гідрату. Його кристали являють собою призматичні пластинки.

Як видно з рисунка 3.1, $C_2S$ містить ізольовані, роз'єднані іонами кальцію мономерні кремнієво-кисневі аніони з однією групою $OH^-$ замість $O^2$. Також, в структурі цього гідросилікату знаходяться молекули води, пов'язані з іонами кальцію. $C_2S$ має чітко виражену кристалічну структуру, однак це не додає міцності цементному каменю. Тому його наявність в значних кількостях не є бажаним.

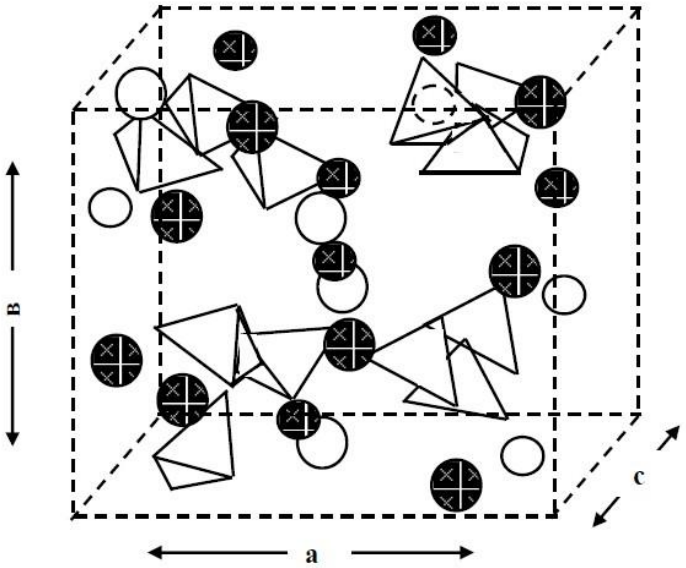



Рисунок 3.1 - Структура $C_2S$ α-гідрату

Умовні позначки: - $Ca^{2+}$ - окремий іон $OH^-$

- $Si(O_3OH)$ – тетраедри

Такі гідросилікати кальцію як ксонотліт, тоберморит і гілебрандит мають впорядковану структуру силоксанового ланцюга. У ксонотліту і гілебрандиту присутній полімерний радикал з інкрементом $[Si_6O_{17}]^{10}$. В результаті з'єднання цих груп формуються ксонотлітові стрічки. На рисунку 3.2 [117] показана схема ксонотлітової стрічки.

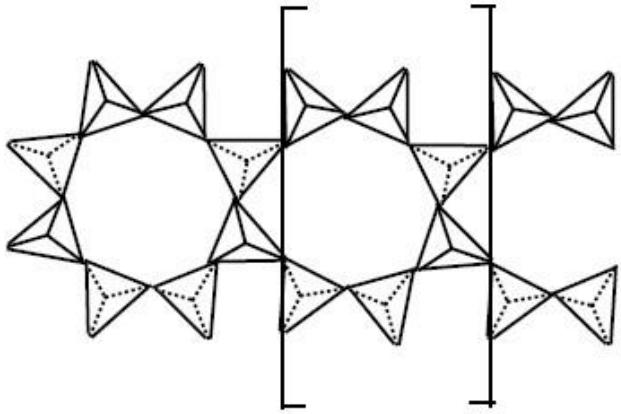


Рисунок 3.2 - Структура ксонотлітової стрічки

У тобермориту $5CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 5H_2O$ досить складна структура. Вона складається із здвоєних ксонотлітових ланцюжків, які протягом конденсації накладаються один на одного. У структурі тобермориту міститься полімерний силоксановий аніон $[Si_{12}O_{31}]^{14-}$. Структурна модель тобермориту показана на рисунку 3.3 [118].

У цементному камені гідросилікати кальцію групи *C-S-H (I)* або *CSH (B)* є сполуками з неупорядкованою структурою. Гідросилікати *C-S-H (I)* і *CSH (B)* є проміжними продуктами конденсації кремнієво-кисневих тетраедрів і перебудови одного гідросилікату в інший.

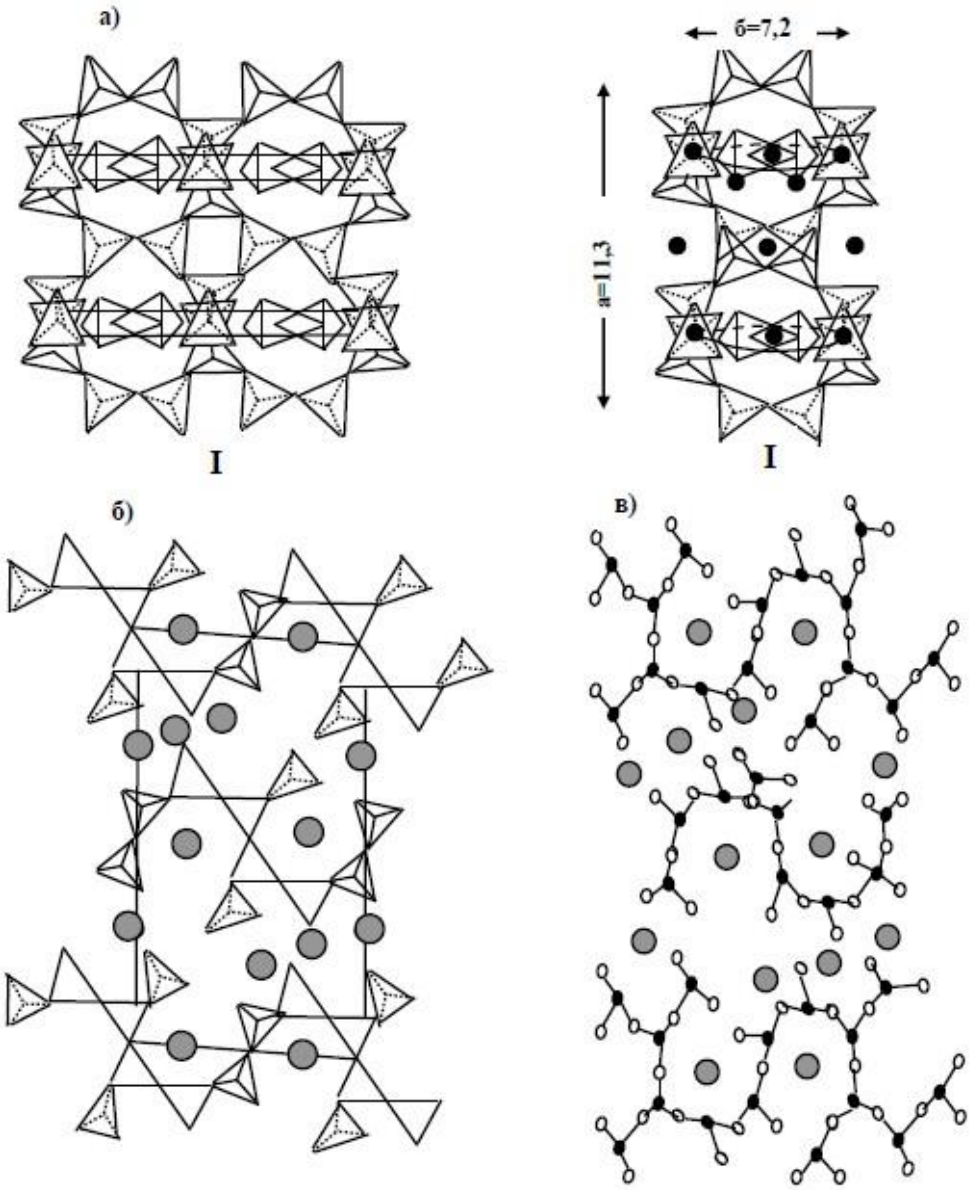



Рисунок 3.3 – структура тобермориту

Умовні позначки: $-[SiO_4]^{4-}$ – тетраедр ● - $Si^{4+}$ ○ - $O$ ● - $Ca^{2+}$

а - схема зчеплення і взаємного накладення: I - ксонотлітових стрічок; II- ксонотлітових кілець; б - з виділенням тетраедрів; в - з виділенням силоксанових ланцюгів

Найбільш добре міцність цементного каменю забезпечується гідратними утвореннями, частки яких створюють міцні хімічні зв'язки і безперервний каркас в цементному камені при твердінні.

При взаємодії трикальцієвого силікату $C_3S$ з водою [119] в системі формуються гідросилікати кальцію і гідроксид кальцію $Ca(OH)_2$ . Даний процес можна описати таким рівнянням:

$$2(3CaO{\cdot}SiO_2) + 6H_2O = 3CaO{\cdot}2SiO_2{\cdot}3H_2O + 3Ca(OH)_2 \qquad (3.3)$$

При контакті аліту з водою можуть формуватися гідросилікати кальцію різного складу, в залежності від концентрації гідроксиду кальцію в рідкій фазі і температури середовища. Установлено [119], що в початковій стадії утворюється первинний гідросилікат, який піддається швидкому гідролізу з утворенням сполук з меншим відношенням $CaO{:}SiO_2$ (вторинні і третинні гідросилікати). Чим нижче концентрація $CaO$ в навколишньому водному розчині, тим менша основність гідросилікату при утворенні.

Концентрація $CaO$ в розчині залежить в першу чергу від основності портландцементного клінкеру, температури і тривалості твердіння. При звичайних температурах і концентрації $Ca(OH)_2$ до 1,1 г/л, в перерахунку на $CaO$, формуються гідросилікати: $(0{,}8\text{-}1{,}5)CaO{\cdot}SiO_2{\cdot}(1\text{-}2{,}5)H_2O$. При повному насиченні $Ca(OH)_2$ в рідкій фазі, $C_3S$ проходить процес гідратації з одночасним формуванням метастабільного гідросилікату кальцію $(1{,}5\text{-}2)CaO{\cdot}SiO_2{\cdot}nH_2O$ [120] .

Двокальцієвий силікат $\beta\text{-}C_2S$ володіє низькою активністю в порівнянні з водою. Протягом розвитку гідратації цементу основність цієї групи змінюється від 1,65 до 1 в межах ступеня гідратації 25-30%. При продовженні твердіння основність залишається практично без змін.

Створювані при гідратації аліту і беліту гідросилікати кальцію є слабо закристалізованими, субмікроскопічними продуктами. Більшість дослідників вважають, що практично всі гідросилікати кальцію близькі за структурою до природного мінералу - тобермориту, середній склад якого $5CaO{\cdot}6SiO_2{\cdot}5H_2O$. В зв'язку з чим ці гідросилікати звуться тобморитоподібними.

Гідросилікати кальцію, що формуються в цементному камені діляться на два види: *C-S-H (I)* або *CSH (B)* (в якому відношення $CaO{:}\ SiO_2 < 1{,}5$) - низькоосновні, і *C-S-H (II)* або $C_2SH_2$ (в якому відношення $CaO{:}\ SiO_2 > 1{,}5$) - високоосновні.

Потрібно відзначити, що у низькоосновних гідросилікатів кальцію міцність вище ніж у високоосновних. Це відбувається через те, що в першому випадку система насичується елементами з міцними ковалентними зв'язками, які формують основу для розвитку високої міцності. А в другому - гідросилікати містять більш слабкі кальцій-кисневі іонні зв'язки, що в подальшому негативно впливає на міцність цементного каменю [119,120].

На першому етапі гідратації $C_3A$ [121] переважають високоосновні продукти $4CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}19H_2O$ *и* $4CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}8H_2O$. Реакцію гідратації можна представити таким рівнянням:

$$2(3CaO{\cdot}Al_2O_3) + 27H_2O = 2CaO{\cdot}Al_2O{\cdot}8H_2O + 4CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}19H_2O \quad (3.4)$$

При температурі вище $25^0$С рівняння реакція гідратації трикальцієвого алюмінату можна представити в такому вигляді:

$$3CaO{\cdot}Al_2O_3+6H_2O=3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}6H_2O \quad (3.5)$$

При цьому виділяється гідроалюмінати в формі кристалів кубічної форми. Формуванню кристалів кубічної форми сприяє нестабільність пластинчастих гідроалюмінатів кальцію при зростанні температури. Згодом, навіть при звичайній температурі, відбувається повільний розпад і перекристалізація пластинчастих гідроалюмінатів кальцію в більш стабільні форми - гібсит і кубічний $C_3AH_6$ .

У присутності іонів $[SO_4]^{2-}$ формується високосульфатна форма гідросульфоалюмінату кальцію (етрингіту) (3.6).

$$3CaO{\cdot}Al_2O_3 + 3CaSO_4 + 32H_2O = 3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}3CaSO_4{\cdot}32H_2O \quad (3.6)$$

Процес зв'язування сульфат-іонів в етрингіт триває протягом однієї доби після замішування. Кристали високосульфатного гідросульфоалюмінату кальцію схожі на голки. У тому випадку якщо іонів $[SO_4]^{2-}$ не вистачає для повного зв'язування гідроалюмінатів кальцію в етрингіт, тоді проходять реакції з утворенням низкосульфатної форми гідросульфоалюмінату кальцію, які можна уявити так:

$$2(3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}6H_2O) + 3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}3CaSO_4{\cdot}32H_2O + 10H_2O =$$
$$=3(3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}CaSO_4{\cdot}18H_2O) \quad (3.7)$$

Кристали утвореного з'єднання за формою нагадують пластинки.

Утворення кристалогідратів в цементному камені відбувається в результаті гідратації алюмоферитних мінералів:

$$4CaO\cdot Al_2O_3\cdot Fe_2O_3 + 13H_2O = 4CaO\cdot Al_2O_3\cdot Fe_2O_3\cdot 13H_2O, \quad (3.8)$$

$$4CaO\cdot Al_2O_3\cdot Fe_2O_3 + 10H_2O = 3CaO(Al,Fe)_2O_3\cdot 6H_2O + $$
$$+Ca(OH)_2 + Fe_2O_3.3H_2O \quad (3.9)$$

Потрібно відзначити той факт, що реакція $C_4AF$ з водою йде швидко. Вже через 3 доби ступінь його гідратації становить 50-70%. При температурі вище $35^0$С можуть формуватися структури кубічного типу з $C_3AH_6$ і $C_3FH_6$ . У разі зниження температури нижче $15^0$С, ці ж фази будуть формуватися в гексагональній формі [116,121].

В цілому взаємодія клінкерних мінералів портландцементу з водою включає в себе наступні процеси [113]:

- адсорбцію полярних молекул води на поверхні кристалів з частковим електролітичним розкладанням молекул води на іони $H^+$ і $OH^-$;

- взаємодія іонів $H^+$ і $OH^-$ і молекул води з активними центрами поверхні кристалів з утворенням хемосорбційних зв'язків;

- розвиток іонного обміну типу $Ca^{2+} \leftrightarrow 2H^+$ (протонізації), що приводить до переходу певної частини структурних одиниць кристалів ($Ca^{2+}$, $Al^{3+}$, $Mg^{2+}$, $Na^+$, $K^+$ і ін.) в водний розчин;

- приєднання $H^+$ і $OH^-$, полярних молекул води до інших структурних одиниць кристалів з формуванням первинних зародків нової фази - гідратів $(CaO)_x \cdot (SiO) \cdot (H_2O)_z$, $Ca(OH)_2$.

- активний перехід в розчин, разом з обмінними іонами, гідратованих іонів $Ca(OH)^+$, $(H_2SiO_4)^2$ , сприяє насиченню, а потім перенасиченню водного розчину відповідними іонами, після чого утворюється нова фаза в об'ємі і на поверхні.

## 3.2 Поліпшення властивостей сухих будівельних сумішей шляхом направленого структуроутворення цементного каменю

Процес розчинення цементу на атомно-молекулярному рівні починається з топохімічної реакції переходу нерозчинної речовини у воді в розчинну. Спостерігається процес протонізації поверхні клінкерних мінералів. В результаті дисоціації молекул води на межі розподілу твердої і рідкої фаз з'являється протон $H^+$. Здатність води до передачі протона $H^+$ визначається ступенем іонності зв'язку *Me-O* в кристалі, яку можна оцінити значенням електронегативності металу, і в меншій мірі вона залежить від структури кристалічної решітки. Таким чином під час протонізації відбувається міграція протона $H^+$ всередину кристала з заміною $O^2$ на $OH^-$. Початковою стадією розчинення при гідратації клінкерних мінералів є топохімічна взаємодія протона з іонами кисню в кристалічній решітці з утворенням гідроксидного іона $OH^-$ або молекули води. Протонізація оксидного іона порушує зв'язки в кристалічній решітці, і іони металу (наприклад, $Ca^{2+}$) переходять під впливом сил гідратації в розчин [112].

Схема передачі протона подвійному оксиду - $\beta$-$C_2S$ виглядає так:

$$2CaO{\cdot}SiO_2 + H^+ \rightarrow Ca_2SiO_3OH^+_{пов.} \qquad (3.10)$$

У таких оксидів існує зв'язок $Ca$-$O$-$Me_1$, де $Me_1$ - більш електронегативний метал, ніж кальцій. Причому при збільшенні електронегативності $Me_1$, ступінь іонності зв'язку Ca-O зростає. Через це здатність оксидного іона до протонізації буде знижуватися, оскільки зі збільшенням електронегативності $Me_1$ паралельно підвищується ковалентність зв'язку $Ca$-$O$-$Me_1$ і тому аніон переходить в розчин в незміненому вигляді [118].

В ряду *Ca-O-Ca, Ca-O-Al, Ca-O-Fe, Ca-O-Si* при іонному механізмі розчинення активність подвійного оксиду по відношенню до води повинна зростати, в той же час для топохімічної реакції передачі протона активність повинна знижуватись [122]. Тому $C_3S$ є гідравлічно більш активним в порівнянні з $\beta$-$C_2S$, оскільки для трикальцієвого силікату більш характерний зв'язок *Ca-O-Ca.* Тому є можливим конгруентне розчинення $C_3S$ в перші моменти його контакту з водою:

$$2(3CaO \cdot SiO_2) + 6H_2O = 3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O + 3Ca(OH)_3 \qquad (3.11)$$

Для переходу іонів $Ca^{2+}$ в розчин не є обов’язковою протонізація всіх оксидних іонів, оскільки при гідратації клінкерних мінералів поява на поверхні гідроксидного іона, зв’язаного з кремнієм, викликає перебудову інших кремнекислородних зв'язків, яка полягає в їх поляризації і зміцненні. В результаті утворюються подвійні зв'язки $Si = O$. Також до перебудови призводить відсутність міцних силоксанових зв'язків Si-O-Si і викревленість силікатних тетраедрів в кристалічних решітках мінералів – силікатів [121].

При гідратації $C_3A$ топохімічна реакція протонізації повинна проникати глибше, оскільки електронегативність алюмінію нижче, в порівнянні з кремнієм, тому міжфазовий процес протікає легше. Також при гідратації $C_3A$, крім топохімічної передачі протона $H^+$, проходять процеси формування гідроксиалюмінатних комплексів.

У свою чергу $OH^-$ - іон, адсорбований на поверхні кремнезему, послаблює зв'язок кремнію з киснем за рахунок підвищення координатного числа атомів кремнію більше чотирьох. В результаті чого атом $Si$ переходить в розчин як силікат-іон. У свою чергу при значенні $pH<11$ силікат-іон гідролізується з формуванням молекул розчинного кремнезему $Si(OH)_4$ і іонів $OH^-$, далі процес повторюється заново [93, 123]. Схема дії процесу зміцнення реагуючих речовин при гідролізі показана на рис. 3.4 [120].

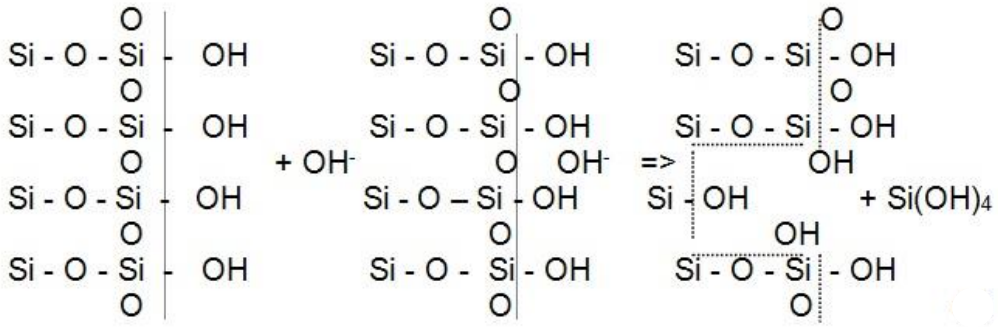



Рисунок 3.4 - Схема дії процесу зміцнення реагуючих речовин при гідролізі

В результаті розчинення кремнезему формуються термодинамічно нестабільні пересичені розчини мономера $Si(OH)_4$ , які піддаються конденсаційній полімеризації.

$$\equiv SiOH + HOSi \equiv \Rightarrow \equiv SiOSi \equiv + H_2O, \quad (3.12)$$

В процесі полімеризації відбувається конденсація силанольних груп, що призводить до формування молекулярно зв'язаних одиничних утворень кремнезему, причому такими утвореннями є агрегати із зростаючим числом частинок-золів, які з плином часу переходять в гель. Гель, перебуваючи в метастабільному стані, прагне перейти в більш стійку форму [116].

Перехід в розчин іонів кальцію $Ca^{2+}$, гідратованих іонів кальцію $Ca(OH)^{+}$ призводить до утворення в поверхневому шарі клінкерного зерна гідроксильованого, збагаченого кремнеземом шару. Перехід іонів $Si^{4+}$ в розчин під впливом гідроксильного іона не відбувається при значенні $pH \approx 11,5$, тому на поверхні аліту і беліту зберігся "скелет" з кремнекислородних іонів. Протонізація впливає на силу зв'язків в кремнекислородних тетраедрах і послаблює їх. В результаті відбувається перебудова шару силікатних іонів кремнегеля, які починають вступати у взаємодію з іонами $Ca^{2+}$. Продуктом такої взаємодії є нова фаза *CSH*, яка представлена гідросилікатами кальцію. Утворення гідроалюмінатів і гідроферітів кальцію протікає за механізмами, близькими до вищевикладених, як результат хімічної взаємодії продуктів гідролізу і гідратації [116,120].

Додавання шламу водопом’якшення має сприяти збільшенню міцності цементного каменю за рахунок формуванням навколо зерна аліту $C_3S$ шару з мікрокристалів кальциту які частково заміщають в процесі гідратації шар кристалів $Ca(OH)_2$, що призводить до підвищення гідратаційної активності системи. Поряд з цим внаслідок меншої дифузійної здатності кальциту в порівнянні з кристалами $Ca(OH)_2$ швидкість процесу розчинення зростає незначно, що запобігає утворенню рихлої структури цементного каменю.

Введення шламу водопом’якшення може мати негативний вплив на опір цементного розчину до стирання в зв'язку з тим, що кальцит має нижчу твердість

у порівнянні з твердістю кварцу (основного компоненту МГВФ) відповідно до шкали Мооса. Тому йому складніше протистояти стиранню.

При додаванні шламу МГВФ і керамзитового пилу повинно відбуватися істотне збільшення міцності цементного розчину на стиск і вигин, що пов'язано з процесами утворення нових хімічних агломератів і встановленням між ними нових фізико-хімічних взаємодій.

При введення шламу МГВФ і керамзитового пилу до сухої суміші, відбуваються процеси, що безпосередньо впливають, як на процес гідратації цементного клінкеру так і на продукти які утворюються внаслідок взаємодії їх складових з водою і цементним тістом.

Невеликий гранулометричний склад і значна питома поверхня зерен аморфного шламу МГВФ обумовлюють високі пуцоланові властивості і позитивно впливають на властивості розчину. Шлам МГВФ легко вступає в реакцію з гідроксидом кальцію, що вивільняється в процесі гідратації цементу, підвищуючи тим самим кількість гідратованих силікатів типу CSH в результаті реакції [113]:

$$SiO_2 + xCa(OH)_2 + yH2O \rightarrow xCaO{\cdot}SiO_2{\cdot}yH_2O \qquad (3.13)$$

Утворена фаза CSH характеризується меншим відношенням C/S (до 1,4), ніж CSH в результаті гідратації цементу. Як наслідок, вона має здатність приєднувати інші іони, особливо луги, що має істотне значення в зв'язку з застосуванням шламу МГВФ для зменшення розширення, викликаного реакціями між лугами і заповнювачем. У разі додавання шламу від виробництва феросиліцію в кількості 10-20% помітний процес відновлення гідроксиду кальцію починається на 3-й день, а при добавці 30% - вже через один день і протікає досить інтенсивно аж до 28-го дня твердіння [113].

У разі добавки 15% шламу МГВФ, на кожне зерно цементу в бетонній суміші припадає велике число частинок шламу, що і пояснює його істотний вплив на властивості розчину.

Наявність у складі керамзитового пилу значної кількості оксидів $Na_2O$ і $K_2O$, при їх взаємодії з водою, призводить до утворення відповідних гідроксидів:

$$Na_2O + H_2O \rightarrow 2NaOH \qquad (3.14)$$

$$K_2O + H_2O \rightarrow KOH \quad (3.15)$$

Які в процесі дисоціації утворюють катіони $Na^+$ і $K^+$, чим збільшують концентрацію активних центрів на поверхні аліту і беліту, а також виконують функцію водозалучаючих добавок, при цьому спостерігається зменшення кількості атомів кисню на їх поверхні, які гальмують процес гідратації [110].

Наявність домішок оксиду магнію і оксиду алюмінію призводить до часткового заміщення силікатних груп аліту і особливо беліту за наступним механізмом реакції:

$$18(3CaO \cdot SiO_2)+MgO+Al_2O_3+nH_2O \rightarrow 54CaO \cdot 16SiO_2 \cdot$$
$$\cdot Al_2O_3 \cdot MgO \cdot nH_2O+2Si\ O_2 \quad (3.16)$$

Енергія активації даного комплексу нижче ніж у аліту, що спрощує перехід до утворення нанодисперсного шару тобермориту $5CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 5H_2O$ в результаті чого зростає міцність системи в початковий період тужавлення [124,125].

У той же час вміст оксиду алюмінію в керамзитовому пилу в 3 рази більший ніж в цементному клінкері, а з огляду на термодинамічні дані утворення трикальцієвого алюмінату енергія Гіббса утворення даного комплексу складає ΔG = -234 кДж/моль [124]. Дана реакція з термодинамічної точки зору протікає самостійно при нормальних умовах і має вигляд:

$$3CaO + Al_2O_3 + 6H_2O \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3\ 6H_2O \quad (3.17)$$

Цей процес призводить до утворення додаткових зерен цементного каменю особливо в початковий період тужавлення, так як $C_3A$ з термодинамічної точки зору є найбільш активним компонентом цементного клінкеру, а також зв’язує вільний оксид кальцію, обмежуючи його взаємодію з водою і утворення неміцного прошарку гідроксиду кальцію:

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 \quad (3.18)$$

Енергія Гіббса формування даного комплексу складає ΔG = -55 кДж/моль [124], що менш вигідно з точки зору термодинаміки.

Так само в складі керамзитового пилу присутня значна кількість $Fe_2O_3$ , що дозволяє на початковій стадії процесу утворювати чотирьохкальцієвий алюмоферит який при взаємодії з гашеним вапном в рідкій фазі утворює комплекси за такою схемою:

$$4CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}Fe_2O_3 + 2Ca(OH)_2 + 10H_2O \rightarrow 3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}6H_2O + 3CaO{\cdot}Fe_2O_3{\cdot}H_2O \quad (3.19)$$

Даний процес так само призводить до зв'язування вапна, що підвищує міцність цементного каменю.

Наявність в складі керамзитового пилу оксиду сірки VI призводить до утворення природного гіпсу:

$$CaO + SO_3 \rightarrow CaSO_4 \quad (3.20)$$

Енергія Гіббса утворення даного комплексу складає ΔG = -5 кДж/моль [124]. Реакція проходить досить активно через екзотермію процесу гідратації бетону.

У свою чергу $CaSO_4$ взаємодіє з трикальцієвим алюмінатом за схемою:

$$3CaSO_4 + 3CaO{\cdot}Al_2O_3 + (30\text{-}32)H_2O \rightarrow 3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot} {\cdot}3CaSO_4{\cdot}(30\text{-}32)H_2O \quad (3.21)$$

Внаслідок нестійкості даного комплексу він розкладається з утворенням природного гіпсу і трикальцієвогогідроалюмомоносульфату:

$$2(3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}3CaSO_4{\cdot}(30\text{-}32)H_2O) \rightarrow 2(3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}CaSO_4{\cdot}26\text{-}28H_2O) + +4CaSO_4{\cdot}2H_2O \quad (3.22)$$

Що призводить до зниження частки непрореагованого цементного клінкеру і зменшення кількості вільної води, в результаті чого знижується кількість пор в цементному камені і як наслідок збільшується міцність.

Великий вплив на міцність цементного каменю має не тільки хімічний склад компонентів, але і заряд їх часток. Компоненти розчинної суміші відрізняються дисперсністю і речовим складом. Зі зменшенням розміру частинок зростає величина міжфазної поверхні і її роль у формуванні структури цементного каменю. Дрібні частинки оточують більші і зумовлюють поверхневі властивості

асоціатів і їх взаємодію. Отже, вплив знаку заряду частинок найбільш істотніше виявляється для більш дисперсних компонентів цементного каменю.

За силою взаємодії з поверхневими центрами дисперсних частинок електричні заряди можна розділити на слабкозв'язані і міцно утримувані. Останні протягом довгого часу визначають поверхневі властивості матеріалу.

Електроповерхневі властивості шламу МГВФ, керамзитового пилу і шламу водопом’якшення Харківської ТЕЦ - 5 досліджувалися в електростатичному полі високої напруги на приладі «Розряд» за методикою, описаною в другому розділі **.**

Як зазначено в роботі [126], кількість позитивно і негативно заряджених дисперсних частинок має бути збалансованою, для забезпечення найбільшої структурної міцності цементного каменю.

Електроповерхневі властивості (електроповерхневі потенціали) часток портландцементу марки ПЦ 1-500 Н і продуктів його гідратації з урахуванням даних з [127] і табл. 2.3 наведені в табл. 3.2.

Таблиця 3.2 Абсолютні $\psi^{0}_{ЕП}$ і рівноважні $\psi^{P}_{ЕП}$ електроповерхневі потенціали цементу і продуктів його гідратації

| № п.п. | Речовина і її формула | Електроповерхневі потенціали, В | |
|---|---|---|---|
| | | $\psi^{0}_{ЭП}$ (pH0) | $\psi^{P}_{ЭП}$ (pH12) |
| 1 | Аліт $C_3S$ | +0,74 | +0,03 |
| 2 | Беліт $C_2S$ | +0,55 | –0,16 |
| 3 | Алюмінат $C_3A$ | +0,90 | +0,19 |
| 4 | Алюмоферрит $C_4AF$ | +0,64 | –0,18 |
| 5 | Цемент: $C_3S$=0,654; $C_2S$=0,181; $C_3A$=0,041; $C_4AF$=0,124 | +0,7 | –0,01 |
| 6 | $Ca(OH)_2$ | +1,24 | +0,53 |
| 7 | $C_2SH$<br>CSH | +0,36<br>+0,13 | –0,11<br>–0,33 |
| 8 | $C_3A(C\overline{S})_3H_{31}$ | +0,90 | +0,19 |
| 9 | $C_3AH_6$ | +0,94 | +0,23 |
| 10 | $C_4AH_{13}$ | +0,97 | +0,26 |

Електроповерхневі потенціали піску, шламу МГПФ, керамзитового пилу і шламу ТЕЦ-5 визначено розрахунковим шляхом по даним про їх хімічний склад з табл. 2.4, 2.6 і 2.7 і по електроповерхневих потенціалах їх оксидів з [127], табл. 3.3 – 3.6.

Таблиця 3.3 Вміст оксидів і потенціали $\psi_{ЕП}^{0}$ піску

| № п/п | Оксиди | Вміст, % | Електроповерхневі потенціали, В | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | $\psi_{ЕП}^{0}$ | | $\psi_{ЕП}^{P}$(pH12) |
| 1 | 2 | 3 | 4 | | 5 |
| 1 | $SiO_2$ | 95,6 | –0,55 | –0,5 | –1,21 |
| 2 | $Al_2O_3$ | 1,53 | +0,33 | | |
| 3 | CaO | 1,01 | +1,38 | | |
| 4 | MgO | 0,28 | +1,13 | | |
| 5 | FeO | 0,52 | +0,17 | | |
| 6 | MnO | 0,73 | +0,32 | | |

Таблиця 3.4 Вміст оксидів і потенціали $\psi_{ЕП}^{0}$ шламу МГПФ

| № п/п | Оксиди | Електроповерхневі потенціали, В | Термін зберігання, років | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | 0 | 5 | >25 |
| | | | Вміст, % | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 1 | $SiO_2$ | –0,55 | 69,9 | 73 | 81,3 |
| | $Fe_2O_3$ | –0,16 | 3,0 | 3,5 | 3,6 |
| | $Al_2O_3$ | +0,33 | 2,5 | 2,8 | 3,5 |
| | CaO | +1,38 | 4,6 | 3,6 | 1,2 |
| | MgO | +1,13 | 1,7 | 1,5 | 1,0 |
| | $K_2O$ | +2,35 | 1,1 | 1,0 | 0,9 |
| | $Na_2O$ | +2,21 | 0,7 | 0,8 | 0,65 |
| | $TiO_2$ | +0,03 | 0,08 | 0,1 | 0,1 |
| | $P_2O_5$ | –0,97 | 0,06 | 0,1 | 0,03 |
| | MnO | +0,32 | 0,04 | 0,03 | 0,01 |
| 2 | $\psi_{ЭП}^{0}$, В | | –0,31 | –0,34 | –0,41 |
| 3 | $\psi_{ЭП}^{P}$(pH12), В | | –1,02 | –1,04 | –1,12 |

Таблиця 3.5 Вміст оксидів і потенціали $\psi_{ЕП}^{0}$ керамзитового пилу

| № п/п | Оксиди | Вміст, % | Електроповерхневі потенціали, В | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | $\psi_{ЕП}^{0}$ | | $\psi_{ЕП}^{P}$(pH12) |
| 1 | 2 | 3 | 4 | | 5 |
| 1 | $SiO_2$ | 61,65 | –0,55 | –0,18 | –0,89 |
| 2 | $Al_2O_3$ | 16,2 | +0,33 | | |
| 3 | $Fe_2O_3$ | 7,8 | –0,16 | | |
| 4 | CaO | 1,76 | +1,38 | | |
| 5 | MgO | 3,11 | +1,13 | | |
| 6 | $K_2O$ | 2,46 | +2,35 | | |
| 7 | $TiO_2$ | 1,19 | +0,03 | | |
| 8 | $SO_3$ | 1,16 | –1,43 | | |
| 9 | $Na_2O$ | 0,94 | +2,21 | | |
| 10 | $P_2O_5$ | 0,31 | –0,97 | | |
| 11 | MnO | 0,28 | +0,32 | | |

Таблиця 3.6 Вміст оксидів і потенціали $\psi_{ЕП}^{0}$ шламу ТЕЦ -5

| № п/п | Оксиди | Вміст, % | Електроповерхневі потенціали, В | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | $\psi_{ЕП}^{0}$ | | $\psi_{ЕП}^{P}$(pH12) |
| 1 | 2 | 3 | 4 | | 5 |
| 1 | $CaCO_3$ | 98,2 | +0,2 | +0,18 | –0,52 |
| 2 | $SiO_2$ | 1,8 | –0,55 | | |

Відповідно, абсолютний електроповерхневий потенціал частинок піску:

$$\psi_{п}^{0} = \frac{(-0{,}55)\cdot 0{,}956 + 0{,}33\cdot 0{,}0153 + 1{,}38\cdot 0{,}0101 + 1{,}13\cdot 0{,}0028 + 0{,}17\cdot 0{,}0052 + 0{,}32\cdot 0{,}0073}{0{,}956 + 0{,}0153 + 0{,}0101 + 0{,}0028 + 0{,}0052 + 0{,}0073} = \frac{-0{,}50047}{0{,}9967} = -0{,}50213 \text{ В} \quad (3.23)$$

Рівноважний (при pH12) електроповерхневих потенціал

$$\psi_{ЕП.П}^{P} = -0{,}5 - 0{,}059\cdot 12 = -1{,}21 \text{ В} \quad (3.24)$$

На рисунку 3.5 представлені прилади для оцінки поверхневого знаку заряду шляхом сепарації частинок в полі високої напруги.

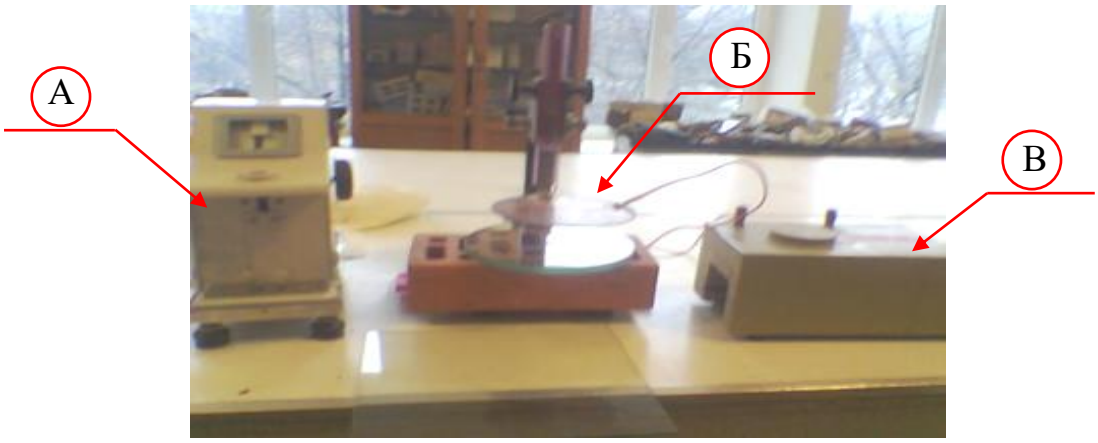



Рисунок 3.5 - Прилад для визначення електроповерхневих властивостей дисперсних наповнювачів. Позначення: А - Торсіонні ваги; Б - Електрод; В - прилад "Розряд"

Електроповерхневі властивості були визначені для шламу МГВФ, керамзитового пилу і шламу водопом'якшення Харківської ТЕЦ - 5. Мікронаповнювачів були зважені на торсіонних вагах з точністю до 0,001 г. Маса навішування становила 1 г. Результати випробувань представлені в таблиці 3.7.

З отриманих результатів видно, що заряд частинок шламу МГВФ, змінюється, в залежності від строків його зберігання, від електронейтрального до позитивного. Цим пояснюється позитивний вплив на міцність цементного розчину спільного застосування шламу МГВФ і керамзитового пилу, який має, переважно, негативний знак заряду поверхні. Різнойменно заряджені частинки притягуються, створюючи хороший контакт між собою і частками цементу. Структурування розчину графічно представлено на рисунку 3.6.

Залежно від свого електроповерхневого заряду частинки притягуються і створюють обмежений простір між собою. Негативно заряджена частинка піску притягує до себе позитивно заряджений бік частки цементу. До негативно зарядженого боку частки цементу притягуються значно менші за розміром позитивно заряджені частинки шламу МГВФ. У свою чергу негативно заряджена частинка керамзитового пилу притягається до позитивно заряджених частинок шламу МГВФ.

Таблиця 3.7 Результати сепарації тонкодисперсних частинок мікронаповнювачів в електростатичному полі

| № п/п | Мікронаповнювач | Сумарний знак заряду поверхні |
|---|---|---|
| 1 | Шлам МГВФ (одразу після виробництва) | Переважно електронейтральний, присутні домішки, заряджені“+/-” - 15 % |
| 2 | Шлам МГВФ (5 років) | Переважно електронейтральний |
| 3 | Шлам МГВФ (старше 25 років) | Переважно позитивний |
| 4 | Керамзитовий пил | Переважно негативний |
| 5 | Шлам водопом'якшення ТЕЦ - 5 | Переважно електронейтральний |

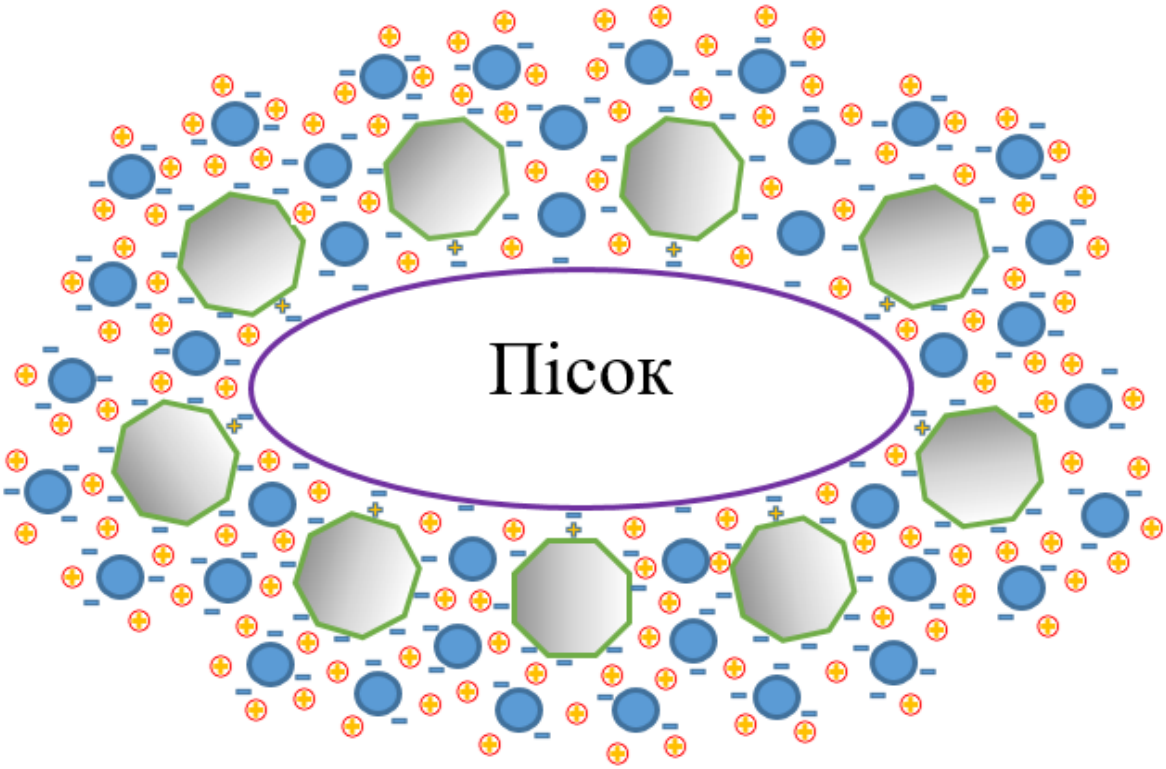



Рисунок. 3.6 - Структура цементного розчину з урахуванням електроповерхневого заряду частинок. Умовні позначення: - частка піску; - частка цементу; - - частка керамзитового пилу; - частка шламу МГВФ

Таким чином, завдяки різниці в розмірах та електроповерхневих зарядах досягається високий ступінь упаковки частинок цементної композиції. Що сприяє підвищенню однорідності і міцності цементного розчину.

## ВИСНОВКИ ПО РОЗДІЛУ 3

1. Додавання шламу водопом'якшення має сприяти збільшенню міцності цементного каменю за рахунок формуванням навколо зерна аліту $C_3S$ шару з мікрокристалів кальциту які частково заміщають в процесі гідратації шар кристалів $Ca(OH)_2$, що призводить до підвищення гідратаційної активності системи.

2. Шлам МГВФ, маючи аморфну форму кремнезему, обумовлює високі пуцоланові властивості і позитивний вплив на властивості розчину, легко вступає в реакцію з гідроксидом кальцію, що вивільняється в процесі гідратації цементу, підвищуючи тим самим кількість гідратованих силікатів типу CSH в результаті реакції.

3. Додавання в композицію добавок керамзитового пилу дозволяє безпосередньо впливати на процеси гідратації цементного клінкеру. Так наявність оксидів металів ($Na_2O$ і $K_2O$) дозволяє підвищити кількість активних центрів в зоні гідратації і збільшити приплив води до зони реакції. Високий вміст оксидів алюмінію і заліза збільшує частку каменеподібного тіла за рахунок утворення відповідних гідроалюмінатів і гідроферитів кальцію.

4. Наявність у керамзитового пилу оксиду сірки дозволяє підвищити швидкість набору міцності на початковому етапі гідратації. Гідромоносульфоалюмінат кальцію збільшується в об'ємі в процесі гідратації, чим ущільнює структуру розчину при твердінні.

5. Експериментально визначено, що шлам МГВФ з плином часу змінює знак електроповерхневого заряду з нейтрального на позитивний, що підвищує ефективність застосування шламу після двадцяти п'яти років перебування в шламонакопичувачах.

# РОЗДІЛ 4
# ВПЛИВ НАПОВНЮВАЧІВ НА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ НА ОСНОВІ СУХИХ БУДІВЕЛЬНИХ СУМІШЕЙ

## 4.1 Підбір ефективного складу сухої будівельної суміші методом математичного планування експерименту

Для визначення точних пропорцій потрібної кількості добавок необхідно провести оптимізацію складу сухої будівельної суміші методом математичного планування експерименту. Оптимізація складу сухої будівельної суміші можлива завдяки розвитку теоретичних уявлень про структуроутворення суміші і розробки методики системного аналізу. Для досягнення цієї мети потрібно використовувати аналітичний метод прогнозування властивостей сухої будівельної суміші. Використання аналітичного методу дозволяє передбачати властивості розчину ще на стадії планування, прогнозувати зміну якісних показників кінцевого складу при зміні пропорцій компонентів.

У роботі були досліджена залежність міцності цементного розчину на стиск і вигин в різні терміни твердіння, від вмісту шламу МГВФ, що зберігався більше 25-ти років. Для розрахунку був обраний шлам цього віку через його кращий вплив на міцність зразків у порівнянні з двома іншими МГВФ. Результати дослідження представлені на рисунках 4.1, 4.2 і таблиці 4.1.

При плануванні експерименту в якості величин, що оптимізуються, взяли межі міцності при стисненні і вигині. Граничне відношення витрати цементу до витрати піску було прийнято, відповідно до умови забезпечення необхідної міцності.

За результатами досліджень залежності міцності цементного розчину на стиск і вигин у віці 28 діб від вмісту шламу МГВФ побудовані графіки, знайдені рівняння регресії і коефіцієнти детермінації (R2), які свідчать про адекватність

моделей представлених на рисунку 4.3. Оскільки рівнянням регресії є однофакторна поліноміальна залежність другого порядку, то точку оптимуму (максимуму) можна знайти, виходячи з рівності 0 першої похідної функції (y'), що відповідає значенню оптимального вмісту шламу МГВФ в кількості 14,8% для міцності на стиск і 15,5% для міцності на вигин.

Виходячи з цього можна встановити вміст шламу МГВФ в кількості 15% від маси цементу в якості основної кількості при подальших дослідженнях.

Межі водоцементного відношення були прийняті, виходячи з умов гідратації цементу і легкоукладальності суміші. Витрата хімічних добавок до цементу: була обрана відповідно до [128] і склала для пластифікатора MELFLUX2651F - 0,5%, модифікованої целюлози Bermocoll - 0,01% і редиспергованого сополімерний порошку – 1,49% від маси цементу відповідно.

Розроблений склад сухої будівельної суміші для наливних підлог за експлуатаційними характеристиками повинен задовольняти вимогам по [76].

У матеріалознавстві базовими експериментально-статистичними моделями є поліноміальні моделі 2-го порядку:

$$Y = A_0 + \sum_{i=1}^{k} A_i X_i + \sum_{i<j} A_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^{k} A_{ii} X_i^2 \qquad (4.1)$$

Вони описують поверхні, утворені параболами. При цьому коефіцієнти $A_0$, $A_и$, $A_{ij}$, $A_{ii}$ еквівалентні похідним ряду Тейлора для функції *k* – змінних

$$f(X_1, X_2) = f(a_1, a_2) + \frac{(x_i - a_i)}{1!} \sum_{i=1}^{k} \frac{\partial f}{\partial x_i} | (a_1, a_2) + \\ + \frac{(x_i - a_i)(x_j - a_j)}{2!} \sum_{i=1}^{k} \sum_{j=1}^{k} \frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j} | (a_1, a_2), \qquad (4.2)$$

та є рівними:

$$A_0 = f(a_1, a_2);$$

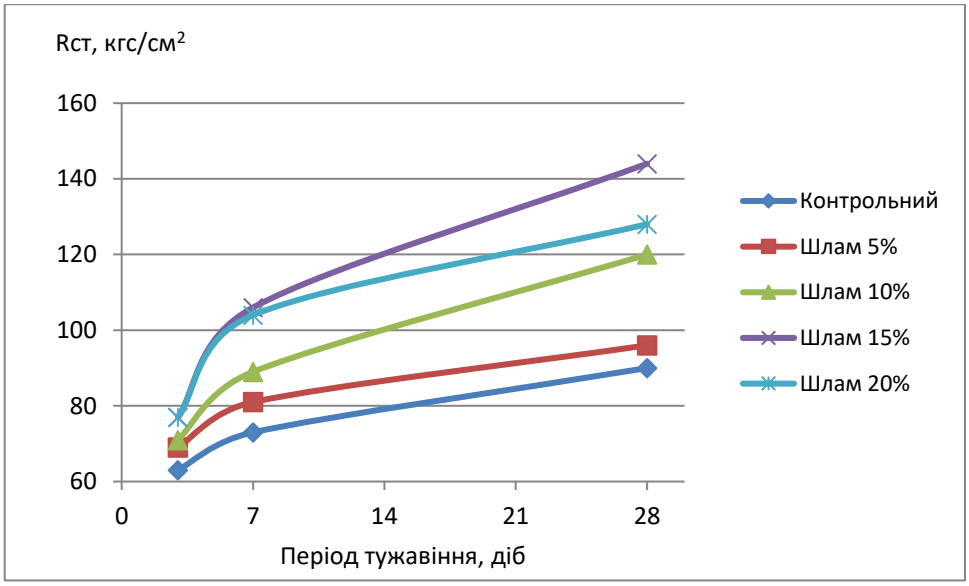
$$A_i = \partial f(a_1, a_2) / \partial x_i;$$

$$A_{ij} = 1/2!(\partial^2 f(a_1, a_2)) / \partial x_i \partial x_j;$$

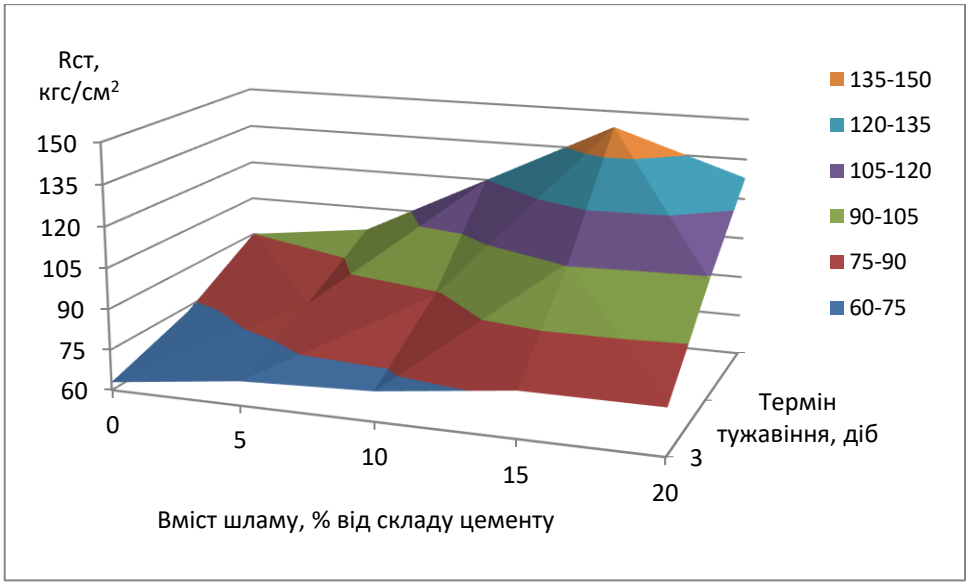
$$A_{ii} = 1/2!(\partial^2 f(a_1, a_2)) / \partial x_i^2.$$

Таблиця 4.1 Вплив терміну зберігання шламу МГВФ на характеристики міцності цементного розчину

| Склад | Вміст компонентів | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Контр. | Шлам МГВФ одразу після виробництва | | | | Шлам МГВФ після 5-ти років зберігання | | | | Шлам МГВФ після 30-ти років зберігання | | | |
| Цемент ПЦ-500, г | 500 | | | | | | | | | | | | |
| Пісок Безлюдівський, г | 1500 | | | | | | | | | | | | |
| Вода, мл | 480 | | | | | | | | | | | | |
| Шлам МГВФ, в % від цементу | - | 5 | 10 | 15 | 20 | 5 | 10 | 15 | 20 | 5 | 10 | 15 | 20 |
| $R_{ст}$ (3 діб), кгс/см$^2$ | 63 | 65 | 67 | 70 | 68 | 67 | 69 | 74 | 73 | 69 | 71 | 77 | 77 |
| $R_{згин}$ (3 діб), кгс/см$^2$ | 20 | 21 | 21 | 26 | 23 | 22 | 29 | 31 | 31 | 23 | 23 | 35 | 35 |
| $R_{ст}$ (7 діб), кгс/см$^2$ | 73 | 75 | 81 | 89 | 85 | 78 | 84 | 97 | 95 | 81 | 89 | 106 | 104 |
| $R_{згин}$ (7 діб), кгс/см$^2$ | 27 | 27 | 29 | 33 | 32 | 29 | 31 | 36 | 35 | 32 | 35 | 39 | 38 |
| $R_{ст}$ (28 діб), кгс, см$^2$ | 90 | 93 | 106 | 117 | 116 | 94 | 112 | 131 | 120 | 96 | 120 | 144 | 128 |
| $R_{згин}$ (28 діб), кгс/см$^2$ | 35 | 37 | 41 | 46 | 44 | 38 | 46 | 50 | 49 | 40 | 50 | 53 | 51 |



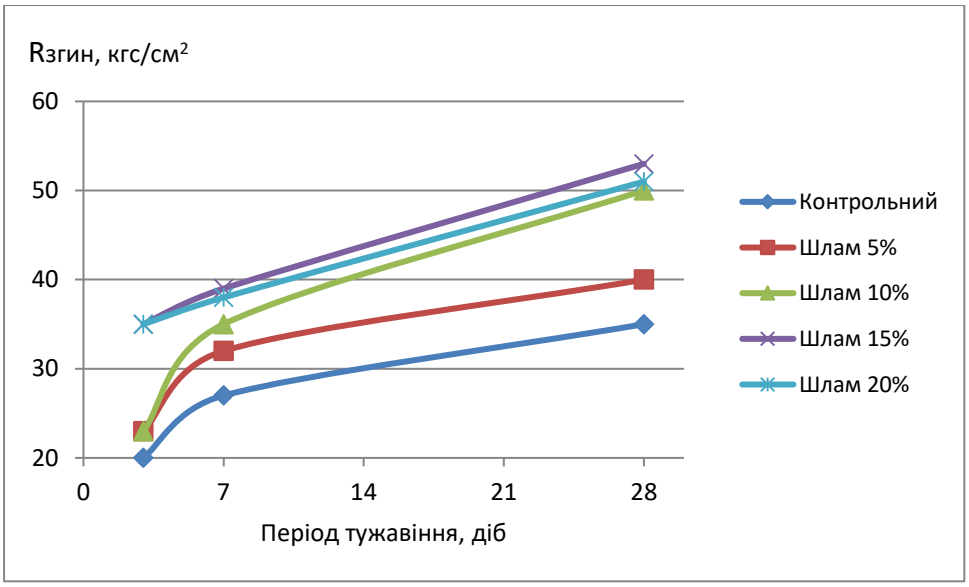

а)



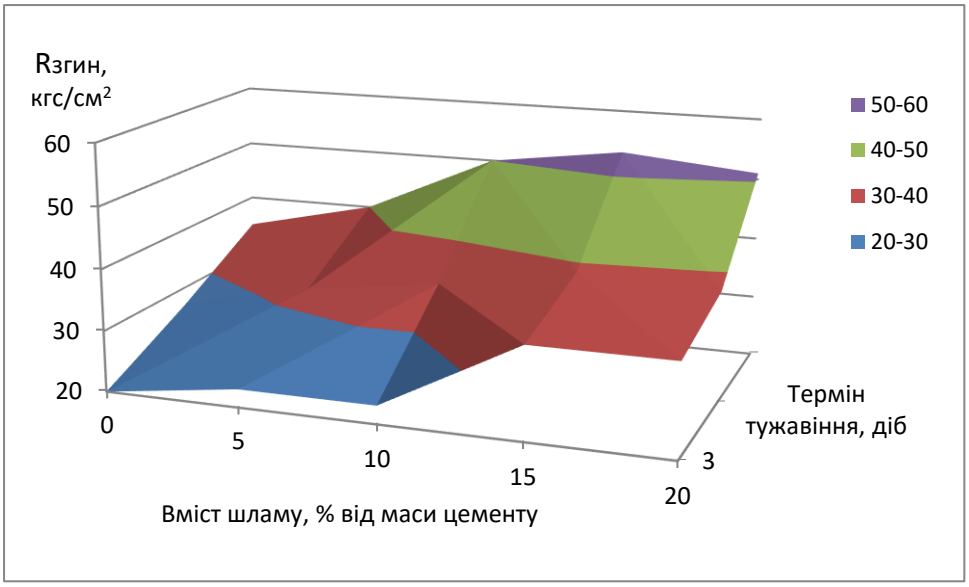

б)

Рисунок 4.1 – Залежність міцності цементного розчину на стиск, від вмісту МГВФ шламу старше 25-ти років зберігання:

а - 2D вид; б - 3D вид.

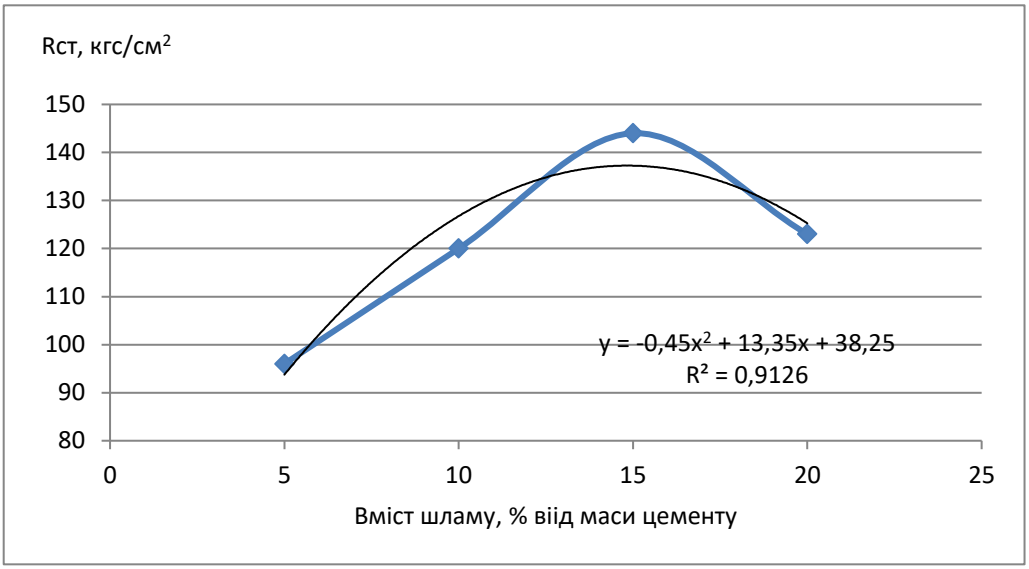



а)

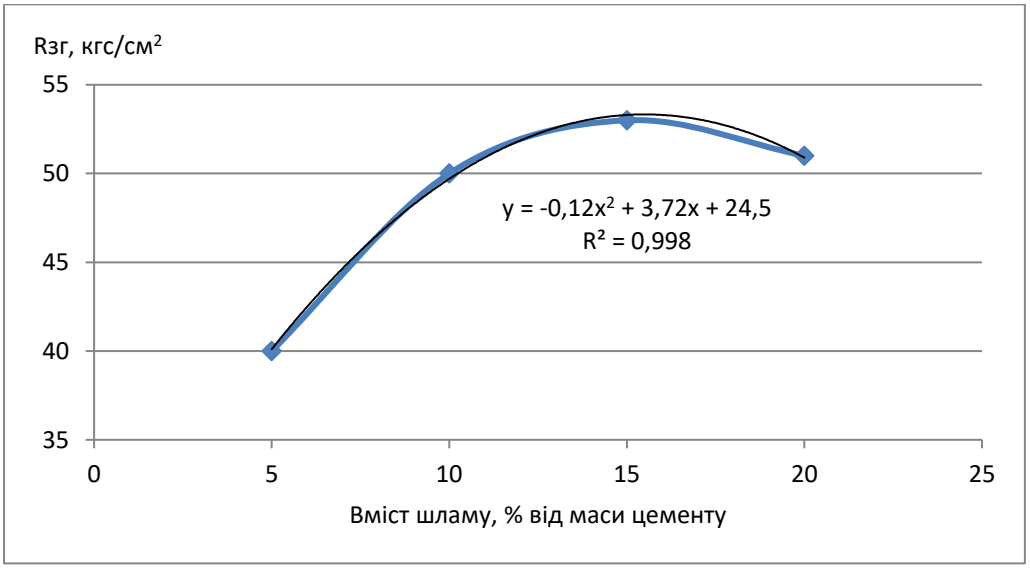



б)

Рисунок 4.2 – Залежність міцності цементного розчину на вигин в різні терміни тужавіння, від вмісту шламу МГВФ старше 25-ти років зберігання: а - 2D вид; б - 3D вид




а)




б)

Рисунок 4.3 - Залежність міцності цементного розчину на стиск (а) і на розтяг при згині (б), від вмісту шламу старше 25-ти років.

Таким чином коваріаційна матриця $D = (x^T x)^{-1}$ не залежить від результатів експерименту, може бути досліджена до його реалізації, дозволяє визначити чисельні значення вектора коефіцієнтів $B$ для рівняння регресії $\hat{Y}$ і оцінити характеристики моделі і її параметри. В даному випадку планування експерименту щодо оптимізації складу сухої будівельної суміші була проведена по методиці

повнофакторного експерименту $3^k$ , де $k$ = 2. Оптимальність такого методу полягає в тому, що коваріаційна матриця $D$, розміром $(k + 1)*(k + 1)$ - діагональна, отже всі оцінки коефіцієнтів незалежні [98]. За змінний параметр $X_1$ прийнято процентний вміст шламу МГВФ по відношенню до цементу, а $X_2$ процентний вміст керамзитового пилу по відношенню до цементу. Межі $X_1$ і $X_2$ прийняті і обмежені умовами завдання: $10<X_1<20$; $5<X_2<10$. Крок варіювання $X_1$ дорівнює 5, а для $X_2$ - 2,5.

В експериментально-статистичному моделюванні прийнято переходити до безрозмірних змінних:

$$X_i = (X_i - X_{0i}) / \Delta X_i \tag{4.3}$$

де, $\Delta X_i = 0{,}5 \cdot (X_{i\max} - X_{i\min})$; $\Delta X_i = 0{,}5 \cdot (X_{i\max} + X_{i\min})$, що дозволяє трансформувати трифакторну призму в куб з вершинами (± 1; ± 1; ± 1). Під час експерименту було проведено $N = 9$ число дослідів з $m = 2$ числом повторень кожного. Дані для планування експерименту наведені в таблиці 2.8. Результати експерименту та розрахунок допоміжних величин для оцінки коефіцієнтів $b_0$, $b_i$, $b_{ii}$ і $b_{ij}$ наведені в таблицях 4.2 і 4.5. Розрахункові значення для знаходження коефіцієнтів регресії моделі $\hat{Y}_\mu$ і $\hat{Y}_\lambda$ представлені в таблиці 4.3 і 4.4.

Розрахунок коефіцієнтів регресії для $\hat{Y}_\mu$ і $\hat{Y}_\lambda$ проводився за формулами:

$b_0 = 5/9 \cdot (0Y) - 1/3 \cdot (11Y + 22Y)$;

$b_{11} = 1/2 \cdot (11Y) - 1/3 \cdot (0Y)$;

$b_{22} = 1/2 \cdot (22Y) - 1/3 \cdot (0Y)$;

$b_1 = 1/6 \cdot (1Y)$;

$b_2 = 1/6 \cdot (2Y)$;

$b_{12} = 1/4 \cdot (12Y)$.

Таблиця 4.2 Дані для планування експерименту

| № експе-рименту | Значення змінних в нормованих величинах | | Значення в натуральних величинах | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $X_1$ | $X_2$ | Межа міцності на стиск $Y_\mu$, кгс/см$^2$ | Шлам МГВФ, $X_1$, % | Керамзитовий пил, $X_2$, % | Межа міцності на згин $Y_\lambda$, кгс/см$^2$ |
| 1 | -1 | -1 | 160 | 10 | 5 | 105 |
| 2 | 0 | -1 | 203 | 15 | 5 | 112 |
| 3 | +1 | -1 | 173 | 20 | 5 | 108 |
| 4 | -1 | 0 | 171 | 10 | 7,5 | 107 |
| 5 | 0 | 0 | 207 | 15 | 7,5 | 113 |
| 6 | +1 | 0 | 176 | 20 | 7,5 | 109 |
| 7 | -1 | +1 | 165 | 10 | 10 | 104 |
| 8 | 0 | +1 | 200 | 15 | 10 | 110 |
| 9 | +1 | +1 | 170 | 20 | 10 | 106 |

Таблиця 4.3

Розрахункові значення для знаходження коефіцієнтів регресії моделі $\hat{Y}_\mu$

| № опыта | $Y_\mu$ | $\hat{Y}_\mu$ | $Y_\mu - \overline{Y}_\mu$ | $(Y_\mu - \overline{Y}_\mu)^2$ | $\hat{Y}_\mu - \overline{Y}_\mu$ | $(\hat{Y}_\mu - \overline{Y}_\mu)^2$ | $\hat{Y}_\mu - Y_\mu$ | $(\hat{Y}_\mu - Y_\mu)^2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 160 | 161,44 | -20,56 | 422,53 | -19,11 | 365,23 | 1,44 | 2,09 |
| 2 | 203 | 201,44 | 22,44 | 503,75 | 20,89 | 436,35 | -1,56 | 2,42 |
| 3 | 173 | 173,11 | -7,56 | 57,09 | -7,44 | 55,42 | 0,11 | 0,01 |
| 4 | 171 | 169,44 | -9,56 | 91,31 | -11,11 | 123,46 | -1,56 | 2,42 |
| 5 | 207 | 207,44 | 26,44 | 699,31 | 26,89 | 723,01 | 0,44 | 0,20 |
| 6 | 176 | 177,11 | -4,56 | 20,75 | -3,44 | 11,86 | 1,11 | 1,23 |
| 7 | 165 | 165,11 | -15,56 | 241,98 | -15,44 | 238,53 | 0,11 | 0,01 |
| 8 | 200 | 201,11 | 19,44 | 378,09 | 20,56 | 422,53 | 1,11 | 1,23 |
| 9 | 170 | 168,78 | -10,56 | 111,42 | -11,78 | 138,72 | -1,22 | 1,49 |
| Сума | 1625 | 1625 | 0 | 2525 | 0 | 2525 | 0 | 11,11 |
| Середнє | 180,56 | | | 280 | | 280 | | 1,23 |

Таблиця 4.4

Розрахункові значення для знаходження коефіцієнтів регресії моделі $\hat{Y}_\lambda$

| № опыта | $Y_\lambda$ | $\hat{Y}_\lambda$ | $Y_\lambda - \overline{Y}_\lambda$ | $(Y_\lambda - \overline{Y}_\lambda)^2$ | $\hat{Y}_\lambda - \overline{Y}_\lambda$ | $(\hat{Y}_\lambda - \overline{Y}_\lambda)^2$ | $\hat{Y}_\lambda - Y_\lambda$ | $(\hat{Y}_\lambda - Y_\lambda)^2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 105 | 105 | -3,22 | 10,38 | -3,03 | 9,17 | 0,19 | 0,04 |
| 2 | 112 | 112 | 3,78 | 14,27 | 3,55 | 12,63 | -0,22 | 0,05 |
| 3 | 108 | 108 | -0,22 | 0,05 | -0,20 | 0,04 | 0,03 | 0,00 |
| 4 | 107 | 107 | -1,22 | 1,49 | -1,45 | 2,09 | -0,22 | 0,05 |
| 5 | 113 | 113 | 4,78 | 22,83 | 4,89 | 23,89 | 0,11 | 0,01 |
| 6 | 109 | 109 | 0,78 | 0,60 | 0,89 | 0,79 | 0,11 | 0,01 |
| 7 | 104 | 104 | -4,22 | 17,83 | -4,20 | 17,60 | 0,03 | 0,00 |
| 8 | 110 | 110 | 1,78 | 3,16 | 1,89 | 3,56 | 0,11 | 0,01 |
| 9 | 106 | 106 | -2,22 | 4,94 | -2,36 | 5,58 | -0,14 | 0,02 |
| Сума | 974 | 974 | 0 | 75,56 | 0 | 75,36 | 0 | 0,19 |
| Сере-днє | 108,22 | | | 8,4 | | 8,4 | | 0,02 |

Табл. 4.5 Матриця планування експерименту

| № дос-ліду | Матриця базисних функцій | | | | | | Результати досліду | | Розрахункові данні | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | План | | $X_0$ | $X_1^2$ | $X_2^2$ | $X_1 \cdot X_2$ | $Y_\mu$ | $Y_\lambda$ | $X_1 \cdot Y_\mu$ | $X_2 \cdot Y_\mu$ | $X_1^2 \cdot Y_\mu$ | $X_2^2 \cdot Y_\mu$ | $X_1 \cdot X_2 \cdot Y_\mu$ | $X_1 \cdot Y_\lambda$ | $X_2 \cdot Y_\lambda$ | $X_1^2 \cdot Y_\lambda$ | $X_2^2 \cdot Y_\lambda$ | $X_1 \cdot X_2 \cdot Y_\lambda$ |
| | $X_1$ | $X_2$ | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | -1 | -1 | +1 | +1 | +1 | +1 | 160 | 105 | -160 | -160 | 160 | 160 | 160 | -105 | -105 | 105 | 105 | 105 |
| 2 | 0 | -1 | +1 | 0 | +1 | 0 | 203 | 112 | 0 | -203 | 0 | 203 | 0 | 0 | -112 | 0 | 112 | 0 |
| 3 | +1 | -1 | +1 | +1 | +1 | -1 | 173 | 108 | 173 | -173 | 173 | 173 | -173 | 108 | -108 | 108 | 108 | -108 |
| 4 | -1 | 0 | +1 | +1 | 0 | 0 | 171 | 107 | -171 | 0 | 171 | 0 | 0 | -107 | 0 | 107 | 0 | 0 |
| 5 | 0 | 0 | +1 | 0 | 0 | 0 | 207 | 113 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 6 | +1 | 0 | +1 | +1 | 0 | 0 | 176 | 109 | 176 | 0 | 176 | 0 | 0 | 109 | 0 | 109 | 0 | 0 |
| 7 | -1 | +1 | +1 | +1 | +1 | -1 | 165 | 104 | -165 | 165 | 165 | 165 | -165 | -104 | 104 | 104 | 104 | -104 |
| 8 | 0 | +1 | +1 | 0 | +1 | 0 | 200 | 110 | 0 | 200 | 0 | 200 | 0 | 0 | 110 | 0 | 110 | 0 |
| 9 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | 170 | 106 | 170 | 170 | 170 | 170 | 170 | 106 | 106 | 106 | 106 | 106 |
| Умовне поз-начення | (01)=0 | (02)=0 | (00)=9 | (11)=6 | (22)=6 | (12)=0 | $(0Y_\mu)=1625$ | $(0Y_\lambda)=974$ | $(1Y_\mu)=23$ | $(2Y_\mu)=-1$ | $(11Y_\mu)=1015$ | $(22Y_\mu)=1071$ | $(12Y_\mu)=-8$ | $(1Y_\lambda)=7$ | $(2Y_\lambda)=-5$ | $(11Y_\lambda)=639$ | $(22Y_\lambda)=645$ | $(12Y_\lambda)=-1$ |

Розрахункові значення коефіцієнтів $b_0$, $b_i$, $b_{ii}$ *і* $b_{ij}$ представлені нижче.

для $\hat{Y}_\mu$:

$b_0 = 5/9 \cdot 1625 - 1/3\ (1015 + 1071) = 207{,}44$ ;

$b_{11} = 1/2 \cdot 1015 - 1/3 \cdot 1625 = -34{,}17$;

$b_{22} = 1/2 \cdot 1071 - 1/3 \cdot 1625 = -6{,}17$;

$b_1 = 1/6 \cdot 23 = 3{,}83$;

$b_2 = 1/6 \cdot (-1) = -0{,}17$;

$b_{12} = 1/4 \cdot (-8) = -2$.

для $\hat{Y}_\lambda$:

$b_0 = 5/9 \cdot 974 - 1/3\ (639 + 645) = 113{,}11$;

$b_{11} = 1/2 \cdot 639 - 1/3 \cdot 974 = -5{,}17$;

$b_{22} = 1/2 \cdot 645 - 1/3 \cdot 974 = -2{,}17$;

$b_1 = 1/6 \cdot 7 = 1{,}17$;

$b_2 = 1/6 \cdot (-5) = -0{,}83$;

$b_{12} = 1/4 \cdot (-1) = -0{,}25$.

На підставі розрахованих коефіцієнтів регресії отримані рівняння регресії для межі міцності на стиск і вигин:

$$\hat{Y}_\mu = 207{,}44 - 34{,}17 \cdot X_1^2 - 6{,}17 \cdot X_2^2 + 3{,}83 \cdot X_1 - 0{,}17 \cdot X_2 - 2 \cdot X_1 X_2 \quad (4.4)$$

$$\hat{Y}_\lambda = 113{,}11 - 5{,}17 \cdot X_1^2 - 2{,}17 \cdot X_2^2 + 1{,}17 \cdot X_1 - 0{,}83 \cdot X_2 - 0{,}25 \cdot X_1 X_2 \quad (4.5)$$

Значимість коефіцієнтів регресії визначалася за допомогою критерію Стьюдента, табличне значення якого для представленої вибірки дорівнює 3,18. Порівнюючи абсолютні значення критерію Стьюдента розрахованих коефіцієнтів для $\hat{Y}_\mu$:

$t_{b0}$ - 144,6172;

$t_{b11}$ - -25,1073;

$t_{b22}$ - -4,53156;

$t_{b1}$ - 4,879037;

$t_{b2}$ - -0,21213;

$t_{b12}$ - -2,07846;

з табличним значенням можна зробити висновок про незначність коефіцієнтів $b_2$ і $b_{12}$ , а для $\hat{Y}_\lambda$ :

$t_{b0}$ - 596,0798;

$t_{b11}$ - -28,7004;

$t_{b22}$ - -12,0357;

$t_{b1}$ - 11,22497;

$t_{b2}$ - -8,01784;

$t_{b12}$ - -1,96396;

можна зробити висновок про незначність коефіцієнту $b_{12}$.

Остаточний вигляд рівнянь регресії в нормованих величинах:

$$\hat{Y}_\mu = 207{,}44 - 34{,}17 \cdot X_1^2 - 6{,}17 \cdot X_2^2 + 3{,}83 \cdot X_1 \quad (4.6)$$

$$\hat{Y}_\lambda = 113{,}11 - 5{,}17 \cdot X_1^2 - 2{,}17 \cdot X_2^2 + 1{,}17 \cdot X_1 - 0{,}83 \cdot X_2 \quad (4.7)$$

Правильність моделі була перевірена за критерієм Фішера. Розрахункове значення для $\hat{Y}_\mu$ становить 135,8, а для $\hat{Y}_\lambda$ - 232,5. Оскільки значення критерію Фішера регресійних моделей більше табличного значення (9,01), то можна вважати отримані моделі адекватними.

Поверхні відгуку в трифакторному просторі ($\hat{Y}$ , $X_1$ , $X_2$ ), для вищенаведених рівнянь показані на рисунках 4.4 і 4.5.

З рисунка 4.4 видно, що оптимальне (максимальне) значення $\hat{Y}_\mu$ знаходиться поряд з точкою (0,15; 0). З рисунка 2.5. видно, що оптимальне (максимальне) значення $\hat{Y}_\lambda$ знаходиться поряд з точкою (0,15; 0,15). Для визначення оптимального процентного вмісту шламу МГВФ і керамзитового пилу переходимо від нормованих до натуральних величин за формулами (2.7).

Для $\hat{Y}_\mu$ точки $X_1$ = 0,15 відповідає вміст шламу МГВФ на рівні 15,75% від маси цементу; для $X_2$ = 0 відповідає вміст керамзитового пилу на рівні 7,5% від маси цементу.

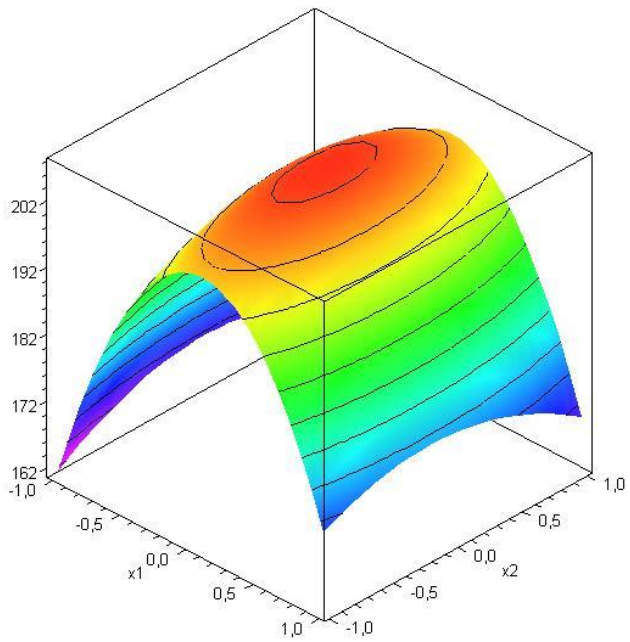



Рисунок 4.4 - Поверхня відгуку, що відображає залежність межі міцності на стиск $\hat{Y}_{\mu}$ від вмісту шламу МГВФ $X_1$ і керамзитового пилу $X_2$

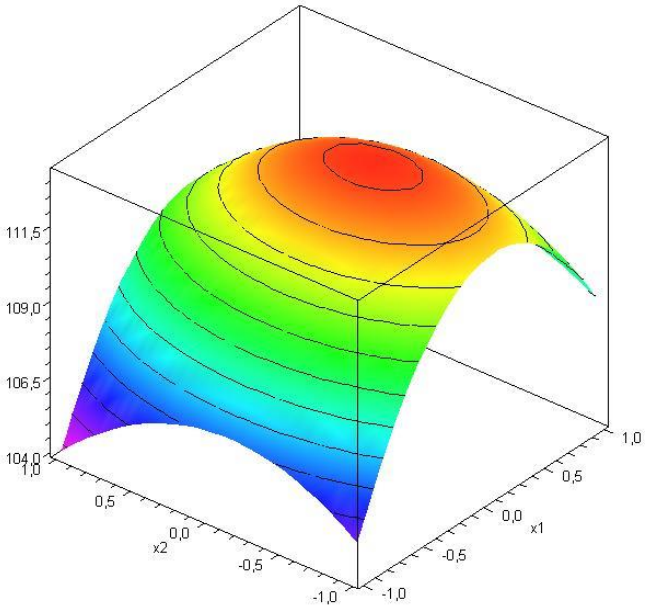



Рисунок 4.5 - Поверхня відгуку, що відображає залежність межі міцності на вигин $\hat{Y}_{\mu}$ від вмісту шламу МГВФ $X_1$ і керамзитового пилу $X_2$

Для $\hat{Y}_{\lambda}$ точки $X_1$ = 0,15 відповідає вміст шламу МГВФ на рівні 15,75% від маси цементу; для $X_2$ = -0,15 відповідає вміст керамзитового пилу на рівні 7,125% від маси цементу.

Таким чином, з огляду на особливості технології виробництва суміші і точності дозування устаткування, вирішено обрати дозування шламу МГВФ на рівні 15% від маси цементу, а керамзитового пилу на рівні 5-10% від маси цементу як найбільш доцільні і раціональні, з огляду на технологічні умови.

## 4.2 Дослідження технологічних властивостей розроблених складів

### 4.2.1 Вплив наповнювачів на нормальну густоту, терміни тужавлення і розтікання розчинних сумішей

Нормальна густота цементної системи визначалась по стандартній методиці за допомогою приладу Віка по [84]. Процес випробувань зображений на рисунку 4.6. Склади зразків і результати випробувань представлені в таблиці 4.6.

В результаті досліджень було виявлено, що дрібнодисперсні мінеральні наповнювачі приводять до зміни реологічних і структурно-механічних властивостей цементного тіста. Додавання мікронаповнювачів призводить до деяких змін його водопотреби. Необхідний об’єм води для виготовлення тіста нормальної консистенції збільшується пропорційно вмісту мікронаповнювачів від маси цементу. При вмісті мікронаповнювача 5-30% від маси цементу водопотреба цементного тіста змінюється в межах 25-34%. У зв'язку з чим при їх застосуванні в складах сухих будівельних сумішей рекомендується використовувати суперпластифікуючі добавки.

Рисунок 4.6 - Прилад Віка ОГЦ - 1 під час визначення нормальної густини цементного тісту

Таблиця 4.6 Склади зразків і результати визначення нормальної густоти цементної системи

| Компоненти | Номер зразка | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| | Вміст компонентів, мас. част. | | | | | | |
| Цемент | 100 | 95 | 90 | 85 | 80 | 75 | 70 |
| Шлам МГВФ | | 5 | 10 | 15 | 20 | 20 | 20 |
| Керамзитовий пил | | | | | | 5 | 10 |
| Результати випробування | | | | | | | |
| Нормальна густота, % | 25 | 26,5 | 27,5 | 27,75 | 30 | 32 | 34 |

В ході проведення експериментів щодо поліпшення фізико-механічних властивостей сухих будівельних сумішей для наливних підлог були проведені дослідження на предмет термінів тужавлення цементного тісту. Випробування проводилися за методикою [84]. Випробування проводилися за допомогою приладу Віка ОГЦ - 1. Під час проведення експерименту було визначено вплив наповнювачів на час тужавлення цементу. У якості наповнювачів застосовувалися:

шлам МГВФ і керамзитовий пил. Період тужавлення визначали на складах, представлених в таблиці 4.6. Отримані дані представлені в таблиці 4.7.

Таблиця 4.7

Вплив мікронаповнювачів на терміни тужавлення цементного тісту

| Стан розчину | Номер зразка | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Початок тужавлення, год. | $4^{\underline{05}}$ | $4^{\underline{15}}$ | $4^{\underline{30}}$ | $4^{\underline{45}}$ | $5^{\underline{00}}$ | $5^{\underline{10}}$ | $5^{\underline{25}}$ |
| Кінець тужавлення, год. | $5^{\underline{45}}$ | $5^{\underline{50}}$ | $6^{\underline{00}}$ | $6^{\underline{10}}$ | $6^{\underline{20}}$ | $6^{\underline{30}}$ | $6^{\underline{40}}$ |

Як і варто було очікувати, додавання мікронаповнювачів призвело до збільшення термінів тужавлення. Це явище може бути корисним в разі тривалого проведення робіт. Завдяки йому розчинна суміш зберігає необхідні реологічні властивості тривалий період часу.

Термін придатності розчинної суміші визначається часом втрати розтічності або рухливості, термінами тужавлення або часом зміни інших характеристик розчинної суміші, до ступеня при якому стає неможливим її подальше використання.

З даних, представлених в таблиці 4.7, видно, що використання мікронаповнювачів в цементній суміші призводить до деякого збільшення її терміну тужавлення. У зв'язку з чим зростає період використання залитої водою сухої суміші. Показники всіх семи зразків значно перевищують вимоги [76] за термінами придатності. З чого можна зробити висновок, що використання запропонованих мікронаповнювачів є доречним.

Для наливних підлог розтікання є дуже важливою властивістю. Якщо розчинна суміш не буде мати необхідний ступінь розтічності, тоді, при укладанні її на основу будуть утворюватися грудки і згустки. Затверділа поверхня з такої суміші буде не рівною і схильною до утворення усадочних тріщин, а покриття в свою чергу недовговічним.

Розтікання розчинних сумішей визначалося по [76]. Розтікання визначають за діаметром розпливу суміші з кільця приладу Віка.

Випробування проводилися на складах представлених в таблиці 4.8

Таблиця 4.8 Пропоновані склади

| Найменування матеріалу | Вміст компонентів | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Кон.1 | Кон.2 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Цемент Пц-500, мас. ч. | 33,0 | | | | | |
| Пісок, мас. ч. | 65,0 | | | | | |
| Пластиф. Melflux, мас. ч. | 0,5 | | | | | |
| Мод цел Bermocoll, мас. ч. | 0,01 | | | | | |
| Редиспергов. порошок мас. ч. | 1,49 | | | | | |
| Шлам МГВФ 25 років, в %, від цементу | - | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 |
| Керамзит, в %, від цементу | - | - | - | - | 5 | 10 |
| Шлам ТЕЦ-5, в %, від цементу | - | - | 5 | 10 | - | - |
| Вода, В/Ц | 0,5 | 0,5 | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 |

В результаті проведення випробувань були отримані результати, представлені в таблиці 4.9.

Таблиця 4.9 Розтічність розчинних сумішей

| Характеристики | Найменування складу | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Контр.1 | Контр.2 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Розплив конуса, см | 25 | 22 | 21 | 20 | 21 | 21 |

З результатів випробувань видно, що розчини повністю задовольняють вимогам [76] по розпливу конуса. В ході експерименту був помічений певний пластифікуючий ефект керамзитового пилу. Можна припустити, що це пов'язано зі здатністю частинок керамзитового пилу ковзати відносно один одного без втрати зв'язності у розчині.

### 4.2.2 Усадка розчинних сумішей при твердінні з наповнювачами

До підлог висувають високі вимоги по стійкості до механічного зносу, дії негативних температур, до відхилення від геометричних розмірів, дії агресивних середовищ, і до усадочних напружень.

Характерним проявом усадки монолітної підлоги, є поява тріщин. Тріщини - це, як правило, наслідок усадки при твердінні бетону. Поява тріщин у верхньому шарі покриття сприяє зниженню довговічності підлоги і погіршенню зовнішнього вигляду [112].

Випробування на усадку проводилися відповідно до вимог [76, 89]. Процес випробування на усадку представлений на рисунку 4.7.

Рисунку 4.7 - Випробування зразків на усадочні деформації

Усадку зразків-призм розмірами 40х40х160 мм вимірювали за допомогою штативних приладів, оснащених індикаторами годинникового типу з ціною поділки 0,01 мм і 0,002 мм. Випробування проводилися на складах представлених в таблиці 4.8. Після зняття опалубки зразки встановлювались в штативи через 24 години після замішування. Випробування були проведені при температурі близько $20^0$С і відносній вологості 75%. Результати випробувань представлені на рисунку 4.8.

Аналіз результатів дослідження показує, що для всіх досліджуваних складів усадочні деформації стабілізуються до двох місячного віку. Найбільшу усадку має контрольний склад без додавання мікронаповнювачів. При додаванні в якості мікронаповнювача шламу МГВФ спостерігається 12-13% зниження величини усадки.

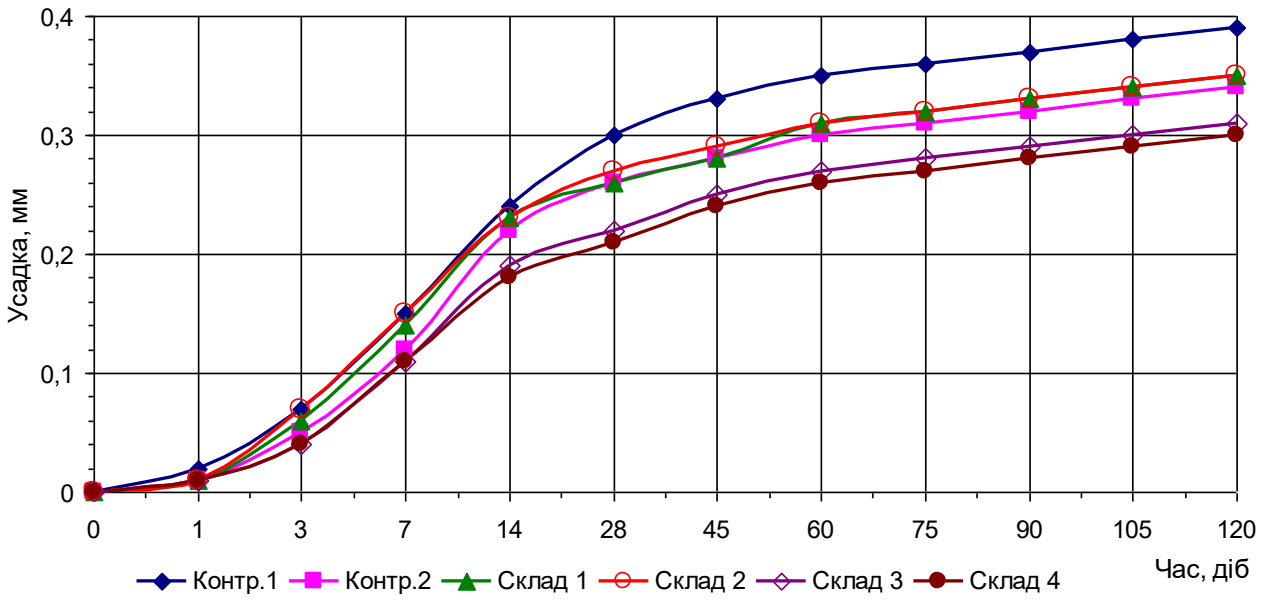



Рисунок 4.8 – Усадкові деформації зразків-балочок

При додаванні до шламу МГВФ шламу водопом’якшення Харківської ТЕЦ - 5 спостерігається деяке збільшення усадки на 2-3% в порівнянні з зразком зі шламом МГВФ. При цьому величина усадки зменшується в порівнянні з контрольним зразком на 11-12%. Причини цього явища вимагають подальших досліджень.

При додаванні до складу керамзитового пилу спостерігається подальше зниження усадки на 25-30% в порівнянні з контрольним зразком. Настільки позитивний ефект можна пояснити підвищенням ущільнення цементної копозиції в результаті більш щільної "упаковки частинок" за рахунок різниці електроповерхневих зарядів. У зв'язку з чим зменшується кількість пустот, які займає вода. Також, наявність в складі керамзитового пилу оксиду сірки призводить до утворення гіпсу, який в свою чергу реагує з трикальцієвим алюмінатом:

$$3CaSO_4 + 3CaO\cdot Al_2O_3 + (30\text{-}32)H_2O \rightarrow 3CaO\cdot Al_2O_3\cdot$$
$$\cdot 3CaSO_4\cdot(30\text{-}32)H_2O \qquad (4.8)$$

Внаслідок нестійкості даного комплексу він розкладається з утворенням природного гіпсу і трикальцієвогогідроалюмомоносульфату:

$$2(3CaO\cdot Al_2O_3\cdot 3CaSO_4\cdot(30\text{-}32)H_2O)\rightarrow 2(3CaO\cdot Al_2O_3\cdot CaSO_4\cdot 12H_2O)+$$
$$+CaSO_4\cdot 2H_2O \qquad (4.9)$$

Утворений гідромоносульфоалюмінат кальцію має властивість збільшуватися в об’ємі, чим зменшує усадку.

### 4.2.3 Морозостійкість і водопоглинання розроблених складів

Експериментальні дослідження зразків на морозостійкість проводилися відповідно до [88] по методиці втрати маси. Випробування проведені шляхом багаторазового заморожування на зразках-кубах з розміром ребра 70,7 мм в насиченому водою стані при температурі мінус (15-20)$^0$С і відтаванні їх у воді при температурі (18-22) $^0$С. Склади, випробуваних зразків були ідентичні складам, представлених в таблиці 4.8.

Випробування проведені на протязі двохсот циклів в кліматичній камері (рис. 4.9 (а)). За вимогами [76] необхідна мінімальна морозостійкість зразків повинна складати не менше 75-ти циклів. Всі випробовувані зразки значно перевищили цей показник.

Протягом випробування до 50-го циклу спостерігалося невелике збільшення маси зразків. Це скоріше за все пов'язано з розширенням льоду в порах і капілярах цементного розчину. В результаті чого капіляри і пори розширюються, з'являються мікротріщини, які затримують з кожним циклом все більший обєм води.

На 155-му циклі на контрольному зразку № 1 з'явилися наскрізні тріщини, тому було вирішено, що це його межа по морозостійкості. Втрата маси інших зразків на 155-му циклі склала не більше 2%.

Випробування проводилося до 200-го циклу. Зважування зразків показало, що втрата маси склала не більше 3%. Після 200-го циклу випробування було вирішено припинити. Результати випробувань представлені на рисунку 4.10.

Після 200-т циклів заморожування і відтавання був проведений візуальний огляд зразків. На всіх зразках були помічені характерні руйнування для морозної деструкції: лущення поверхні, сітка тріщин, відколи й поглиблення. Краще за всіх виглядали зразки з додаванням керамзитового пилу. На контрольному зразку, на зразках зі шламом МГВФ і на зразках зі шламом водопом'якшення Харківської ТЕЦ - 5 спостерігалися відколи й поглиблення глибиною 4-6 мм. У той же час кількість і глибина пошкоджень на зразках з мікронаповнювачами була меншою. Характерні пошкодження цементного розчину представлені на рисунку 4.9 (б).

Підвищення морозостійкості при застосуванні мікронаповнювачів може бути пов'язана з ущільненням структури цементного каменю за рахунок додаткового утворення низькоосновних гідросилікатів кальцію, в зв'язку з чим ускладнене проникнення води в структуру.

Водопоглинання цементним каменем обумовлене сорбційними і конденсаційними процесами, пов'язаними зі зміною його температури, відносної вологості повітря і капілярним підсосом води. Водопоглинання цементного каменю в значній мірі характеризує його капілярну всмоктуваність, водонепроникність і корозійну стійкість.

Водопоглинання вимірювалося кількістю увібраної води зразком, повністю зануреним у воду. Для того, щоб визначити кількість увібраної води порівнювалася маса сухого і мокрого зразка відповідного складу.

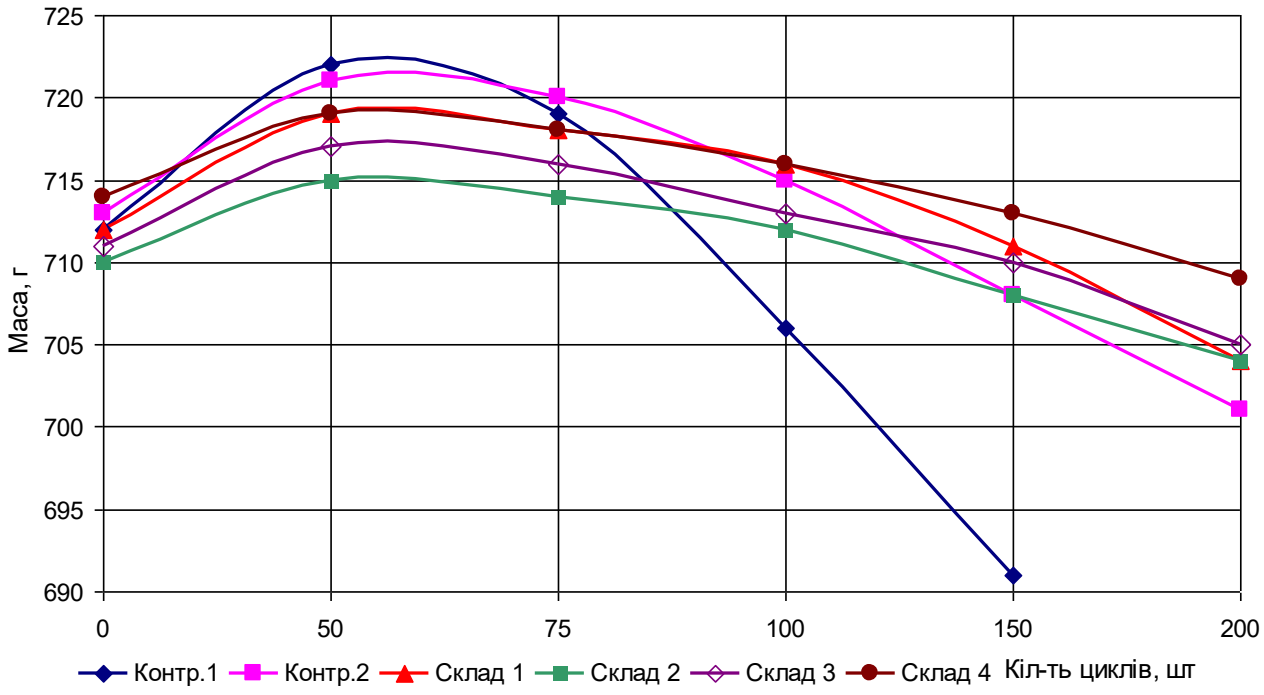
а)

б)

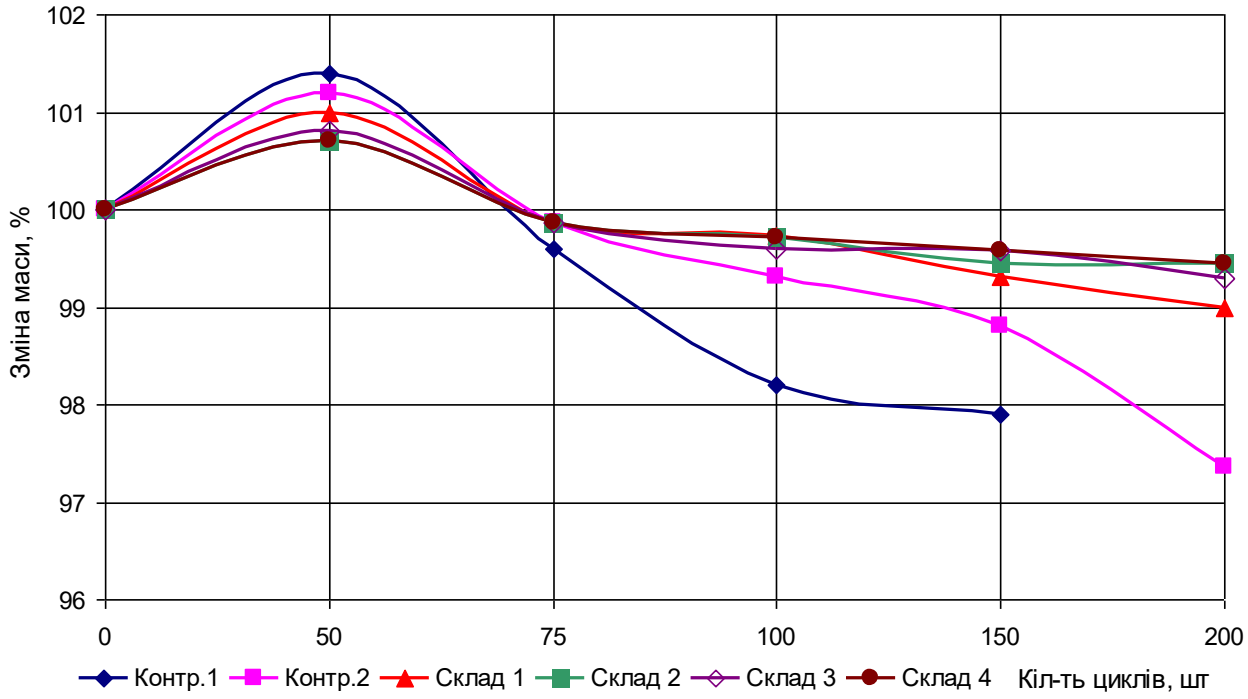
Рисунок 4.9 - Визначення морозостійкості: а - зразки в морозильній камері; б - характерні руйнування зразків після 200-т циклів заморожування

Випробування проводилося по [88]. Кожен склад був представлений кубами розміром 70,7х70,7 мм.. Зразки тверднули протягом 28 діб. Після затвердіння зразки були висушені в електричній шафі при температурі 105$\pm$10$^0$С до постійної маси.

Зразки були поміщені в посудину на сітку, щоб мінімізувати перешкоди вбиранню води при контакті зразка з дном. Посудина наповнювалась водою з таким розрахунком, щоб рівень води в ній був вище вершин зразків приблизно на 50 мм. Температура води становила 20$\pm$2$^0$С. Періодично здійснювалось зважування зразків. Коли різниця між двома послідовними зважуваннями становила менше 0,1%, вважалося, що зразок повністю наситився водою.




а)




б)

Рисунок 4.10 – Морозостійкість пропонованих складів

а) зміна маси зразків в залежності від кількості циклів у грамах.

б) зміна маси зразків в залежності від кількості циклів у %.

Водопоглинання цементного розчину розраховувалось по формулі:

$$W_{\text{м}} = \frac{m_{\text{в}} m_{\text{с}}}{m_{\text{с}}} \times 100 \qquad (4.10)$$

де, $m_{\text{в}}$ - маса водонасиченого зразка, г;

$m_{\text{с}}$ - маса висушеного зразка, м

В результаті проведення випробувань були отримані дані, представлені на рисунку 4.11.

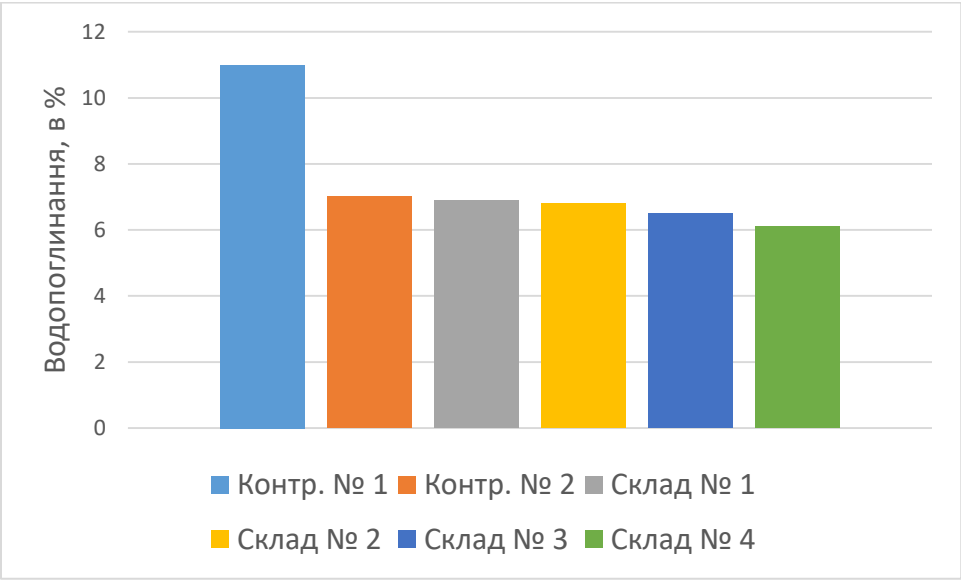



Рисунок 4.11 – Вплив мінеральних добавок на водопоглинання зразків

З таблиці видно, що додавання шламу від МГВФ спільно з керамзитовим пилом більш ефективно ніж спільне застосування шламу МГВФ і шламу водопом’якшення Харківської ТЕЦ - 5. Такий ефект пояснюється підвищенням ущільнення цементної композиції в результаті більш щільної “упаковки частинок” за рахунок різниці електроповерхневих зарядів її складових.

Зміна водопоглинання цементного каменю з мікро-дисперсними добавками корелює з міцністю на стиск і морозостійкістю, що можна пояснити близькою залежністю обох показників від пористості бетону.

## 4.3 Механічні властивості розроблених складів

### 4.3.1 Вплив мікронаповнювачів на міцність цементного каменю

В роботі досліджується вплив шламу МГВФ і керамзитового пилу на показники міцності цементного розчину. Межу міцності на розтяг при згині і межу міцності на стиск визначено відповідно до [76, 89] у віці трьох і 28-ми діб, при твердінні в повітряно-сухих умовах. Процес проведення випробування показаний на рисунку 4.12.

Рисунок 4.12 - Випробування міцності зразка при згині на пресі ЗИМ МС - 100

Після проведення випробувань на міцність при згині і на стиск були отримані результати, представлені на рисунках 4.13, 4.14.

За результатами експериментів визначено, що найкращі показники можна досягти при поєднанні шламу МГВФ і керамзитового пилу у співвідношенні 15% і 5% відповідно.

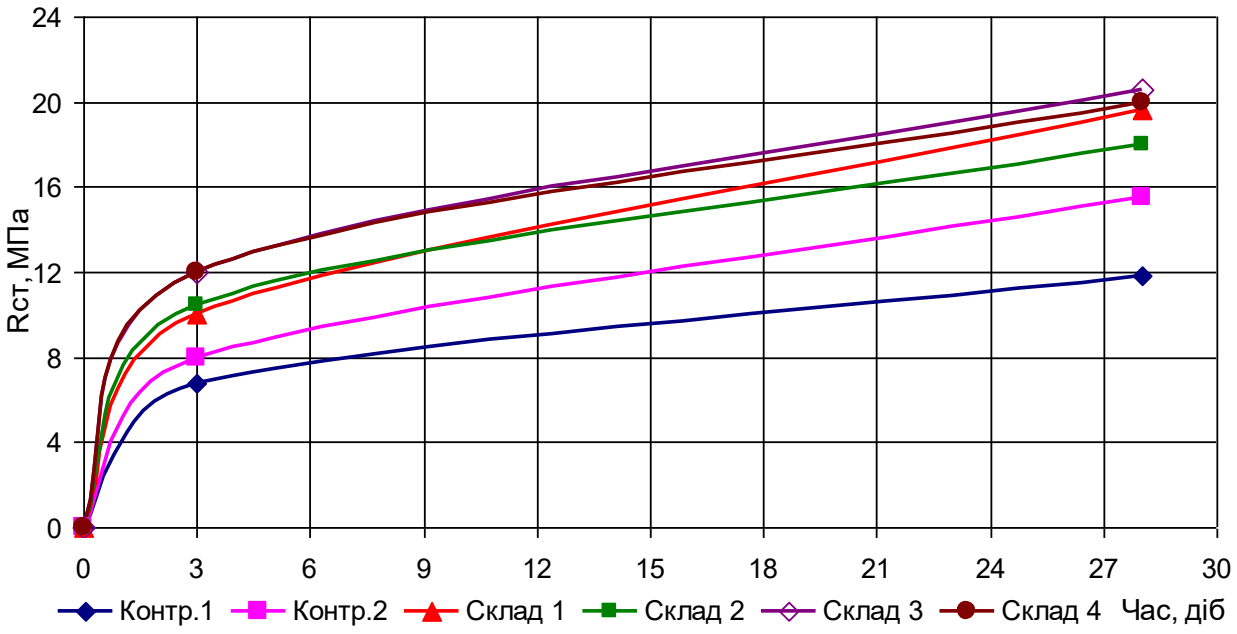



Рисунок 4.13 – Міцність зразків при стискаючих навантаженнях

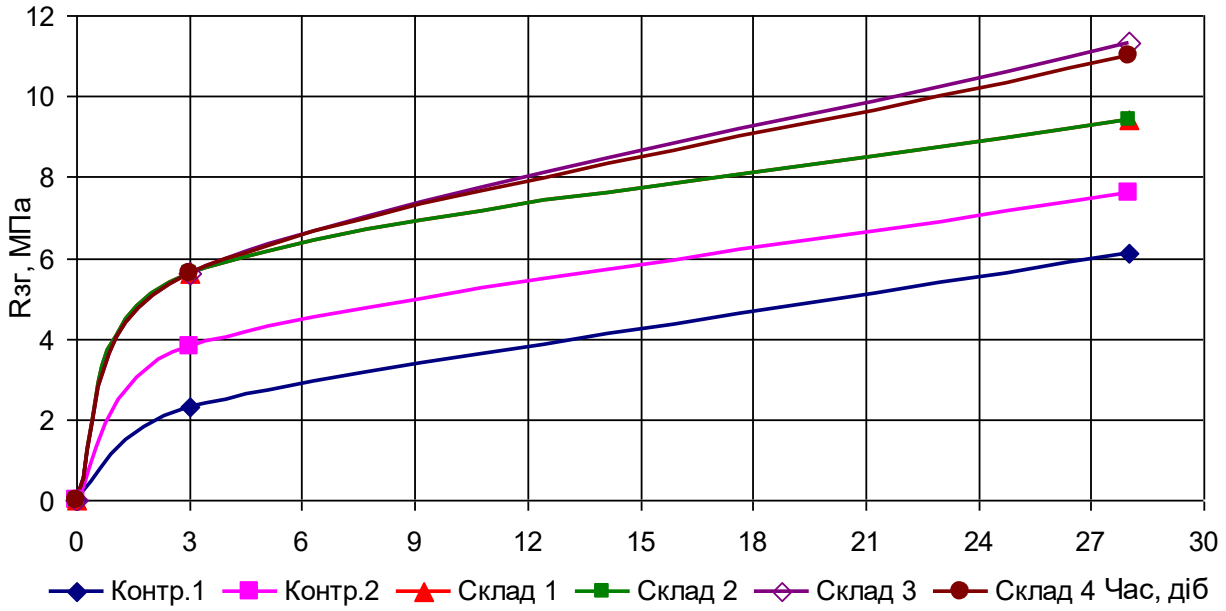



Рисунок 4.14 – Міцність зразків на розтяг при згині

Додавання шламу водопом’якшення Харківської ТЕЦ - 5, продемонструвало позитивний ефект на підвищення міцності, але воно було меншим ніж при додаванні керамзитового пилу.

Підвищення міцності цементного розчину при введенні керамзитового пилу можна пояснити його пластифікуючими властивостями, а також тим, що

він активно вступає в фізико-хімічну взаємодію з клінкерними мінералами портландцементу, що призводить до виникнення більшої кількості новоутворень. У той же час, на високодисперсних частинках мікронаповнювачів здійснюється адсорбція продуктів гідратації. Ці частинки служать центрами нуклеації і кристалізації [129, 130, 131].

Можна зробити висновок про те, що введення шламу МГВФ і керамзитового пилу дозволяє поліпшити міцність цементного розчину і як наслідок підвищити економічну ефективність матеріалу.

### 4.3.2 Опір до стирання і ударному руйнуванню розроблених складів

Випробування на стирання проводилися по [90] на зразках, представлених в таблиці 4.8. Процес проведення випробування показаний на рисунку 4.15.

Рисунок 4.15 - Випробування зразка на опір до стирання на ЛКИ-2

Зразки мали форму куба з ребром завдовжки 70,7 мм. Вимоги по точності розмірів і форми зразків, методів їх формування та зберігання витримувались

відповідно до [91]. Випробування проводилися серіями в яку входило по три зразка кожного складу. В результаті проведених випробувань були отримані дані по стиранню цементного розчину, що показані на рисунку 4.16.

З рисунку 4.16 видно, що зразки зі спільним застосуванням шламу МГВФ і керамзитового пилу піддаються приблизно на 30-45% менше стиранню, в порівнянні з контрольними зразками. У той же час спільне використанням шламу МГВФ і шламу водопом'якшення Харківської ТЕЦ - 5 не принесло позитивних результатів.

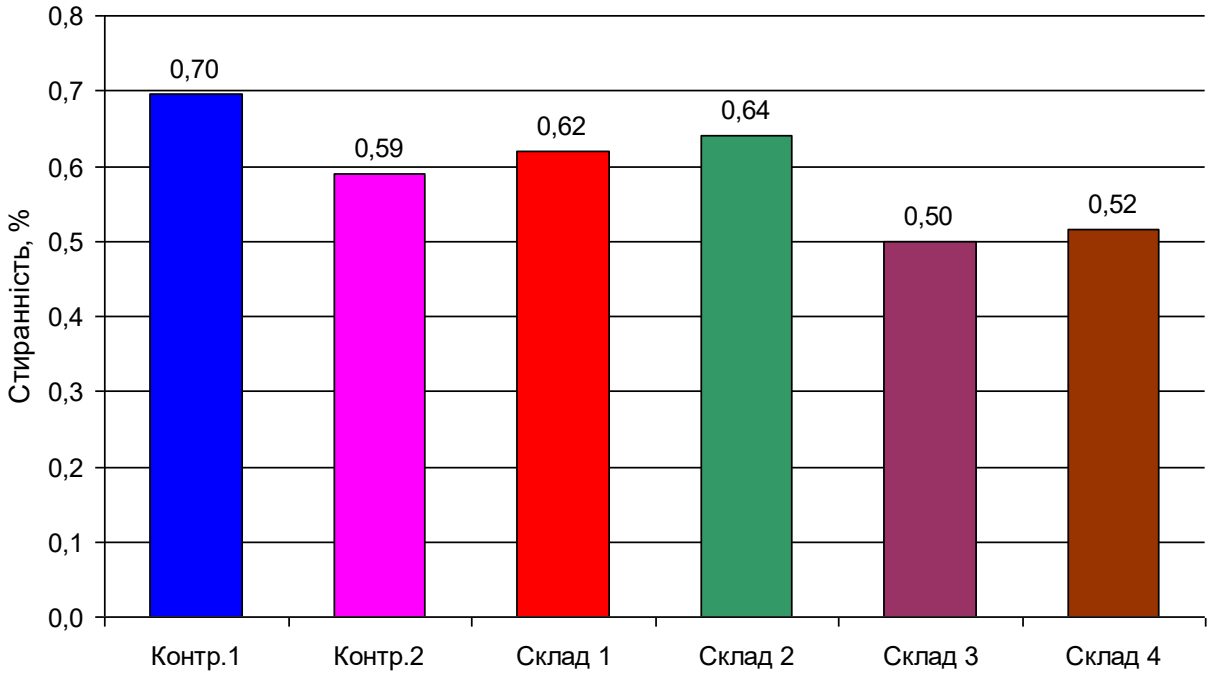



Рисунок 4.16 – Стиранність складів

Таким чином, можна зробити висновок, що застосування в поєднанні керамзитового пилу і дрібнодисперсного шламу МГВФ є більш прийнятним для наливних підлог в приміщеннях з підвищеними вимогами по стиранності і зносу.

Елементи конструкцій, можуть відчувати різні навантаження. Найбільш типовими навантаженнями для будівельних конструкцій є стиснення, розтягнення, вигин і удар.

Опір ударним навантаженням – це здатність цементного каменю протистояти ударним впливам [132]. Опір удару визначають для таких кам'яних матеріа-

лів, які в процесі експлуатації піддаються динамічним впливам. До них відносяться матеріали, що застосовуються для влаштування підлог і дорожніх покриттів.

Рисунок 4.17 - Руйнування зразка на копрі

Випробування на опір удару проводилося за методикою вказаною в пункті 2.3. Випробування зразків на удар проведене на 3-тю, 7- му і 28-му добу після замішування суміші. Склади зразків, що використовувались в експерименті, представлені в таблиці 4.8. Приклад руйнування одного із зразків представлений на рисунку 4.17. Результати експерименту показані на рисунку 4.18.

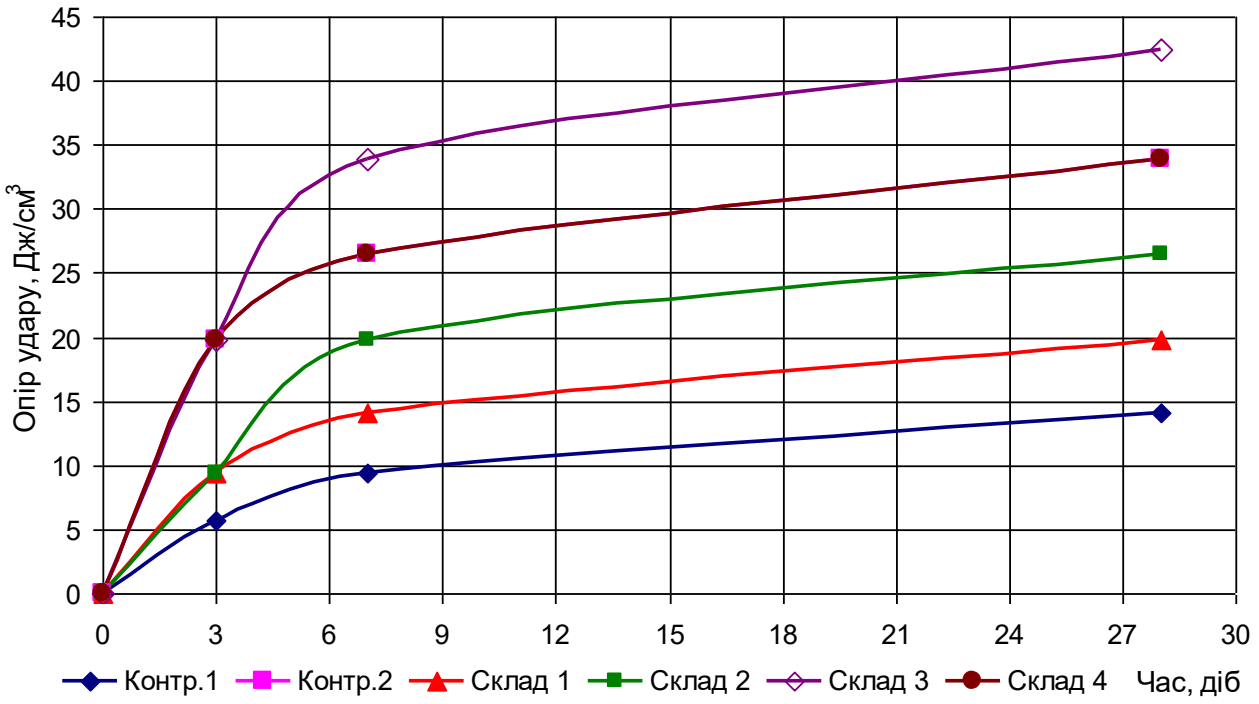



Рисунок 4.18 – Опір удару

Опір ударному руйнуванню у зразків з вмістом мікронаповнювачів більш ніж в три з половиною рази більший ніж у першому контрольному зразку. При цьому найвищий показник по ударостійкості у третього зразка. Даний результат підтверджує тенденцію вищевикладених випробувань і свідчить про найкращий підбір складу в третьому зразку.

### 4.3.3 Міцність зчеплення розчинів з основою

Однією з основних проблем при проведенні будівельних робіт є низьке зчеплення будівельних розчинів з основою і їх розтріскування при висиханні і твердінні.

В роботі проводилися дослідження впливу мікронаповнювачів на міцність зчеплення цементного розчину з бетонною основою. Для проведення випробувань в якості в’яжучого застосовувалося змішане в'яжуче, з додаванням шламу МГВФ, керамзитового пилу і шламу водопом’якшення від ТЕЦ - 5. Випробування проводилися по [76].

Розчини готувалися відповідно до таблиці 4.8. Готовий самонівелюючий розчин наносився на бетонну поверхню шаром товщиною 5 мм. На першу добу тверднення випробуваний шар розрізався на квадрати 10х10 мм. Після чого до них на епоксидному клеї приклеювалися грибки відривачі з площею 1 см$^2$. Випробування проводилися на 3-тю, 7-му і 28-му добу. Результати випробувань представлені на рисунку 4.19.

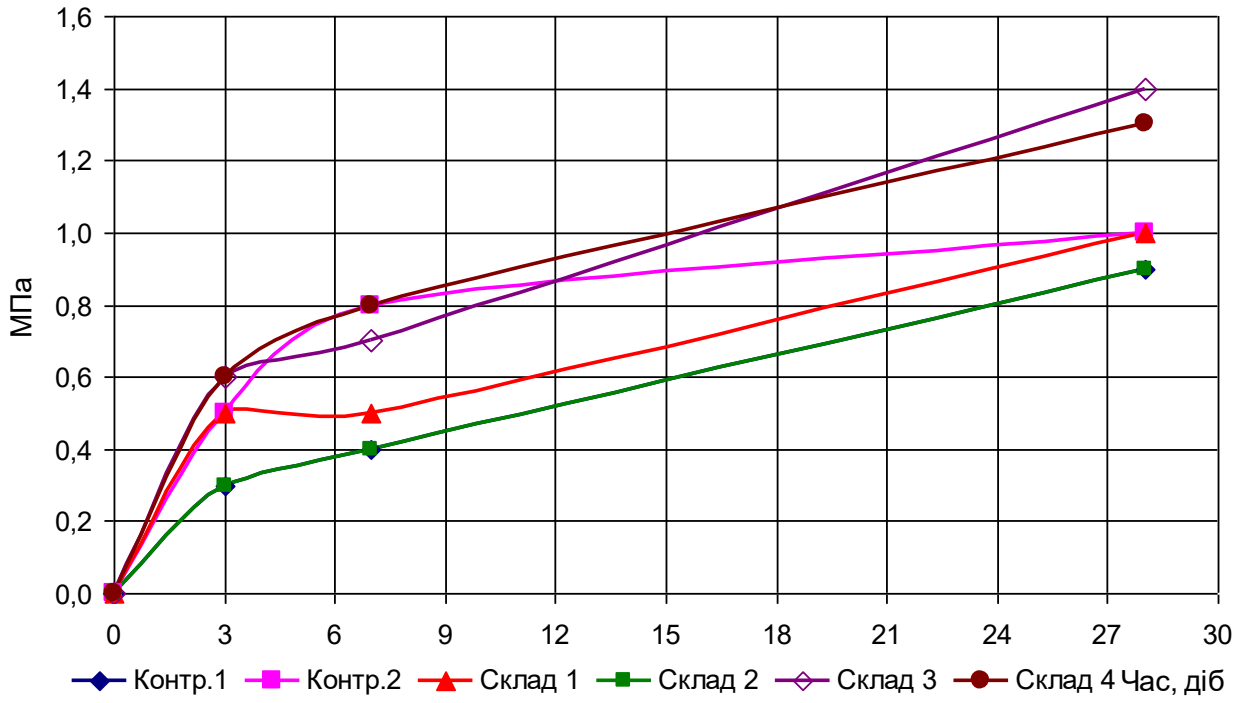



Рисунок 4,19 – Міцність зчеплення розчину з основою

З результатів, представлених в таблиці, видно, що найкращі показники адгезії у розчину з 5% вмістом керамзитового пилу. При збільшенні вмісту керамзитового пилу в розчині спостерігається зниження показників міцності адгезії. Додавання шламу водопом'якшення Харківської ТЕЦ - 5 не сприяло підвищенню адгезійної міцності, і навіть привело до зниження показників зчеплення розчину з бетонною основою в порівнянні з другим контрольним зразком.

## 4.4 Фізико-хімічні дослідження структури розроблених складів

### 4.4.1 Рентгенофазовий аналіз структури цементного каменю

Рентгенофазовий аналіз виконаний на рентгенівському дифрактометрі ДРОН 1,5. Використовувалося фільтроване (*Ni* фільтр) $K_{1,2}$ - випромінювання мідного анода, $U_{уск}$ = 42 kV, $I_A$ = 20 mA. Швидкість руху діаграмної стрічки потенціометра КСП-4 складала 600 мм/год.

В ході проведення якісного рентгенофазового аналізу проводилося порівняння експериментально визначених значень міжплощинних відстаней (d) і відносних інтенсивностей (I) ліній з еталонними рентгенограмами. Для аналізу вибирали лінію з найбільшою амплітудою значень (d) на рентгенограмі зразка. За еталонними рентгенограмами вибирали з'єднання, що має інтенсивну лінію зі схожим значенням (d). Потім вибирали ще 2-3 лінії з меншою інтенсивністю і якщо вони співпадали з еталонною рентгенограмою, порівнювали лінії, що залишились. У разі якщо всі лінії еталонної рентгенограми і випробуваного зразка збігаються з похибкою не більше 1%, перше з'єднання вважалося виявленим. З решти на рентгенограмі ліній знову було обрано найбільш інтенсивну, і вся операція повторювалась. Аналіз тривав до тих пір, поки всі лінії рентгенограми не були віднесені до певних сполук.

На рентгенограмі контрольного зразка № 1 (рис.4.20, а) спостерігаються лінії дифракційних відображень клінкерних мінералів - аліту $3CaO\ SiO_2$ і беліту $\beta$-$2CaO\ SiO_2$ (2,78; 2,74; 2,61; 2,18; 1,954; 1,759Å). Присутні лінії кварцу (4,25; 3,35; 1,824Å), продукту гідратації портландиту $Ca(OH)_2$ (4.92; 2.63Å) і продукту карбонізації кальциту $CaCO_3$ (3,86; 3,04; 2,08Å). У малокутовій області є невеликі піки гідросилікатів кальцію типу *C-S-H (I)* - 12,5Å, *C-S-H (II)* - 9,8Å і ксонотліту $6CaO\ 6SiO_2\ H_2O$ (7.06Å). Спостерігаються не виражені сліди $CaO \cdot Al_2O_3$ (5,54Å) і некоіта (некойта) $3CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 8H_2O$ (9,03Å).

На рентгенограмі контрольного зразка зі шламом МГВФ № 2 (рис. 4.20, б) спостерігаються лінії дифракційних відображень клінкерних мінералів - аліту

*3CaO SiO₂* і беліту *β-2CaO SiO ₂* (2,78; 2,74; 2,61; 2,18; 1,954; 1,759Å), які розташовані дуже близько і їх важко розрізнити. Крім того, присутні лінії кварцу (4,25; 3,35; 1,824Å), продукту гідратації - портландиту $Ca(OH)_2$ (4.92; 2.63Å) і продуктів карбонізації - кальциту $CaCO_3$ (3.86; 3,04; 2, 08Å) ватериту (3,58; 3,30Å). У малокутовій області спостерігаються невеликі, але чіткі піки гідросилікатів кальцію типу тобермориту $5CaO\ 6SiO_2\ 5H_2O$ (11.3Å) і ксонотліту $6CaO\ 6SiO_2\ H_2O$ (7.06Å), найсильніші лінії дифракційного відбиття яких (3,07Å) накладається на дуже інтенсивну лінію кальциту (3,04Å). На рентгенограмі також помітні сліди $CaO\ Al_2O_3$ (5,54; 4,67Å) і $CaO\ 2Al_2O_3$ (3.50Å).

На рентгенограмі зразка № 1 (рис 4.20, в) спостерігаються лінії дифракційних відображень клінкерних мінералів - аліту *3CaO SiO ₂* і беліту β- $2CaO\ SiO_2$ (2,78; 2,74; 2,61; 2,18; 1,954; 1,759Å ). Так само присутні лінії кварцу (4,25; 3,35; 1,824Å), продукту гідратації - портландиту $Ca(OH)_2$ (4.92; 2.63Å) і продуктів карбонізації - кальциту $CaCO_3$ (3.86; 3,04; 2,08Å ), і досить сильні лінії ватериту (3,58; 3,30Å). У малокутовій області спостерігаються слабкі піки гідросилікату кальцію - ксонотліту $6CaO\ 6SiO_2\ H_2O$ *(7.06Å).* На рентгенограмі також спостерігаються дуже слабкі сліди $CaO\ Al_2O_3$ *(5,54Å)* і $2CaO\ Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ *(8,80Å).*

На рентгенограмі зразка № 2 (рис 4.21, а) спостерігаються лінії дифракційних відображень клінкерних мінералів - аліту $3CaO\ SiO_2$ і беліту β-2 $CaO\ SiO_2$ (2,78; 2,74; 2,61; 2,18; 1,954; 1,759 Å). На рентгенограмі спостерігаються дуже сильні лінії кварцу (4,25; 3,35; 1,824Å), продуктів гідратації портландиту $Ca(OH)_2$ (4.92; 2.63Å) і інтенсивні піки продуктів карбонізації - кальциту $CaCO_3$ (3.86; 3,04; 2, 08Å) і досить сильні лінії продуктів гідратації ватериту (3,58; 3,30Å). У малокутовій області спостерігаються слабкі піки гідросилікатів кальцію типу тобермориту $5CaO\ 6SiO_2\ 5H_2O$ (11.3Å) і *C-S-H* (I) - 12,5Å і *C-S-H* (II) - 9,8Å. Крім того, на рентгенограмі також спостерігаються сліди $CaO\ Al_2O_3$ (4.67Å), $CaO\ 2Al_2O_3$ (3.50Å) і $2CaO\ Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ (8.80Å).

На рентгенограмі зразка № 3 (рис 4.21, б) спостерігаються лінії дифракційних відображень клінкерних мінералів - аліту *3CaO SiO ₂* і беліту β- $2CaO\ SiO_2$ (2,78; 2,74; 2,61; 2,18; 1,954; 1,759Å ). Присутні сильні лінії кварцу (4,25; 3,35;

1,824Å), продукту гідратації портландиту $Ca\ (OH)_2$ (4.92; 2.63Å) і продуктів карбонізації кальциту $CaCO_3$ (3.86; 3,04; 2,08Å). Також спостерігаються досить сильні лінії ватериту (3,58; 3,30Å). У малокутовій області спостерігаються слабкі піки гідросилікатів кальцію типу *C-S-H* (I) - 12,5Å і *C-S-H* (II) - 9,8Å. На рентгенограмі спостерігаються сліди $2CaO\ Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ (8.80Å).

На рентгенограмі зразка № 4 (рис 4.21, в) спостерігаються лінії дифракційних відображень клінкерних мінералів - аліту $3CaO\ SiO_2$ і беліту β- $2CaO\ SiO_2$ (2,78; 2,74; 2,61; 2,18; 1,954; 1,759Å). На рентгенограмі так само видно лінії кварцу (4,25; 3,35; 1,824Å), лінії продукту гідратації портландиту $Ca(OH)_2$ (4.92; 2.63Å) і лінії продуктів карбонізації кальциту $CaCO_3$ (3.86; 3,04; 2,08Å). На рентгенограмі добре проглядаються лінії відповідні лініям ватериту (3,58; 3,30Å). У малокутовій області спостерігаються слабкі піки гідросилікатів кальцію типу тобермориту $5CaO\ 6SiO_2\ 5H_2O$ (11,3Å) і ксонотліту $6CaO\ 6SiO_2\ H_2O$ (7,06Å). Крім того на рентгенограмі також спостерігаються сліди $2\ CaO\ Al_2O_3$ (5,54; 4,67Å) і $CaO\ 2Al_2O_3$ (3.50Å).

Де:
Кварц (4,25; 3,35; 2,12; 1,976, 1,824; 1,670; 1,642; 1,542)
Беліт (2,88; 2,45; 2,28; 2,06; 1,976; 1,824)
Аліт (3,78; 2,78; 2,56; 2,20; 1,637)
Портландит (4,92; 2,63; 1,922; 1,789)
Кальцит (3,86; 3,04; 2,88; 2,49; 2,08; 1,922; 1,858)
Ватерит (3,58; 3,30; 2,71; 2,28; 2,06; 1,976; 1,824)
$CaO \cdot Al_2O_3$ (3,77; 2,32; 2,13; 1,923)
Тоберморит (11,3; 2,80; 2,07; 1,67)

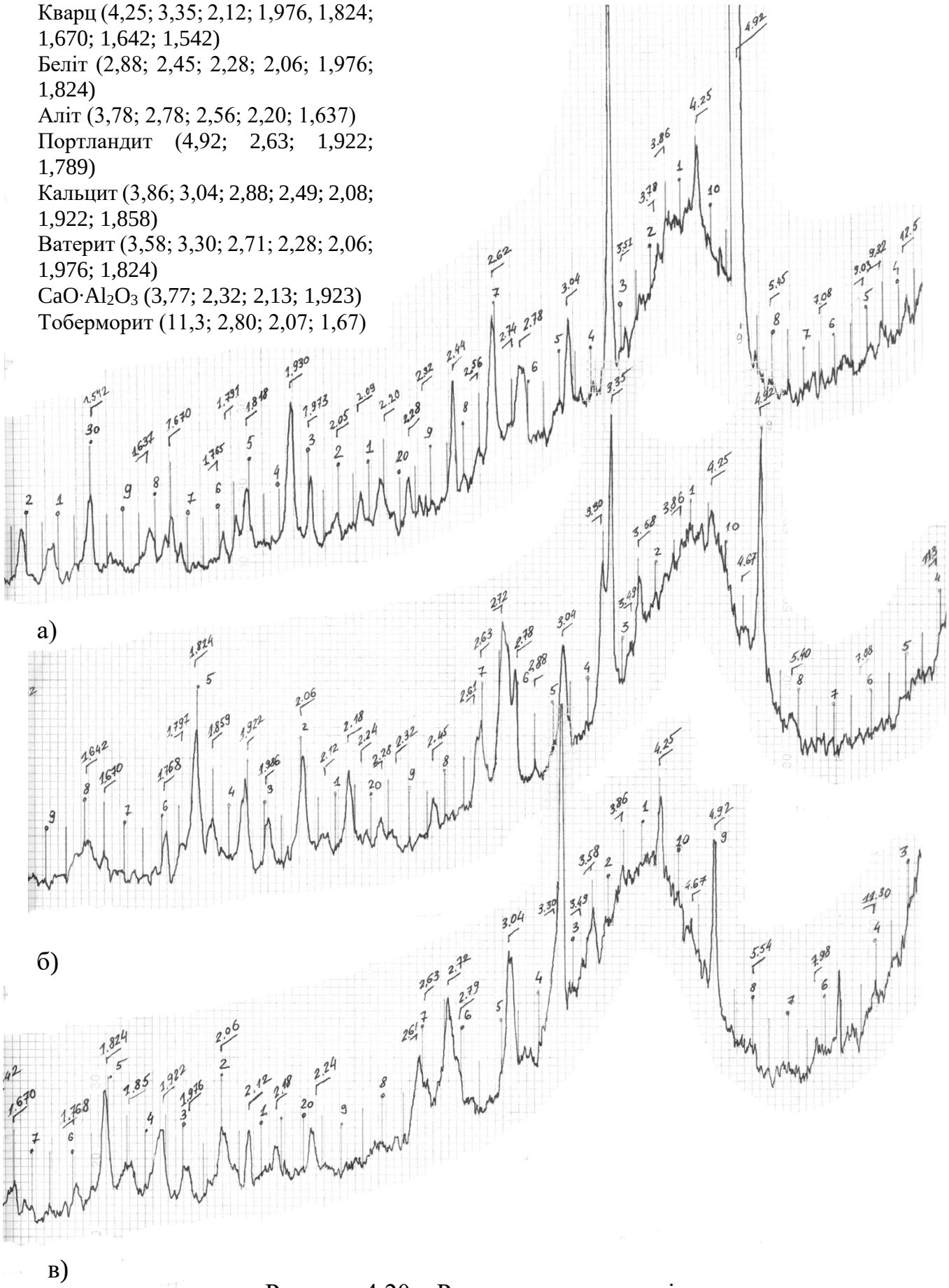



Рисунок 4.20 – Рентгенограми зразків

а) Контр. № 1; б) Контр. № 2; в) Склад № 1

Де:
Кварц (4,25; 3,35; 2,12; 1,976, 1,824; 1,670; 1,642; 1,542)
Белит (2,88; 2,45; 2,28; 2,06; 1,976; 1,824)
Алит (3,78; 2,78; 2,56; 2,20; 1,637)
Портландит (4,92; 2,63; 1,922; 1,789)
Кальцит (3,86; 3,04; 2,88; 2,49; 2,08; 1,922; 1,858)
Ватерит (3,58; 3,30; 2,71; 2,28; 2,06; 1,976; 1,824)
$CaO \cdot Al_2O_3$ (3,77; 2,32; 2,13; 1,923)
Тоберморит (11,3; 2,80; 2,07; 1,67)

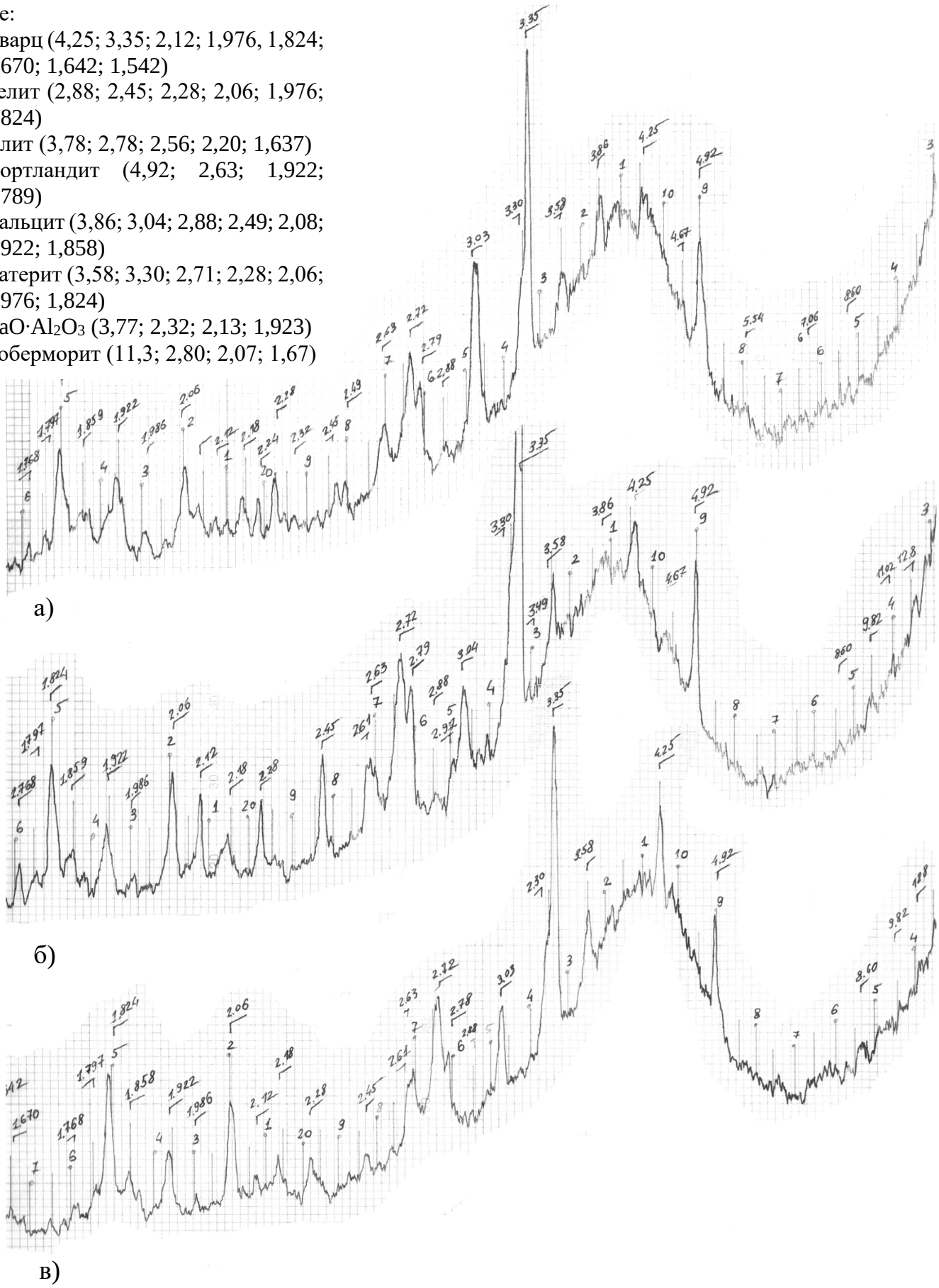



Рисунок 4.21 – Рентгенограми зразків

а) Склад № 2; б) Склад № 3; в) Склад № 4

Рентгенограми зразків цементного каменю з додаванням мікронаповнювачів відрізняються від рентгенограм контрольного зразка величиною інтенсивності відображень $Ca(OH)_2$, гідросилікатів кальцію і непрореагованих клінкерних мінералів. Так, інтенсивність відображень $Ca(OH)_2$ має тенденцію до зменшення пропорційно до кількості мікронаповнювачів, що містяться в зразках.

Інтенсивність відображення гідросилікатів на рентгенограмах всіх зразків має не яскраво виражений характер і змінюється в незначних межах. Інтенсивність відображення непрореагованого аліту на рентгенограмі Контрольного зразка № 1 вище, ніж на рентгенограмах інших зразків.

### 4.4.2 Термічний аналіз цементного каменю

Дериватографічний аналіз досліджуваних будівельних сумішей проводився на дериватографі Q-1000D системи Паулік-Ердей (Угорщина). Фіксувалися три криві в процесі нагрівання зразків: Т - крива, яка фіксує зміну температури; TG - крива, яка фіксує зміну маси зразка в процесі нагрівання; ДТА - крива, яка фіксує зміну ентальпії.

Досліджувалися зразки, склади яких представлені в таблиці 4.8. Перед проведенням випробування зразок у віці 28 діб подрібнювався. З отриманого порошку була відібрана проба вагою 900 мг, яка поміщалась в дериватограф. У дериватографі проба піддавалась нагріванню до $1000^0$С зі швидкістю $10^0$С/хв.

Для всіх зразків термограми представляють собою типові термограми цементного каменю нормального твердіння і характеризуються трьома основними ендотермічними ефектами. Перший при 100-$200^0$С викликаний видаленням адсорбованої води з гелеподібних продуктів гідратації і кристалізаційної води з гідросульфоалюмінатів кальцію. Другий при 500-$525^0$С викликаний дегідратацією $Ca(OH)_2$. Третій при 800-$810^0$С викликаний дисоціацією кальциту $(CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2)$ . Розділити ефекти, пов'язані з дегідратацією різних гідросульфатів і гідроалюмінатів, не є можливим, оскільки ці ефекти мають приблизно одну і ту ж температуру.

За термогравіметричними (TG) кривими розраховані втрати маси при нагріванні до $1000^0$С. Вона становить для зразків:

- контрольний № 1 - 20% (Рисунок 4.22);
- контрольний № 2 - 21% (Рисунок 4.23);
- склад № 1 з додавання 5% шламу ТЕЦ - 23% (Рисунок 4.24);
- склад № 2 з додавання 10% шламу ТЕЦ - 27% (Рисунок 4.25);
- склад № 3 з додаванням 5% керамзитового пилу - 23% (Рисунок 4.26);
- склад № 4 з додаванням 10% керамзитового пилу - 23% (Рисунок 4.27);

Підвищену втрату маси при проколюванні зразка з додаванням 10% шламу ТЕЦ - 5 можна пояснити розщепленням при нагріванні $CaCO_3$ на $CO_2$ і $CaO$ (вапно).

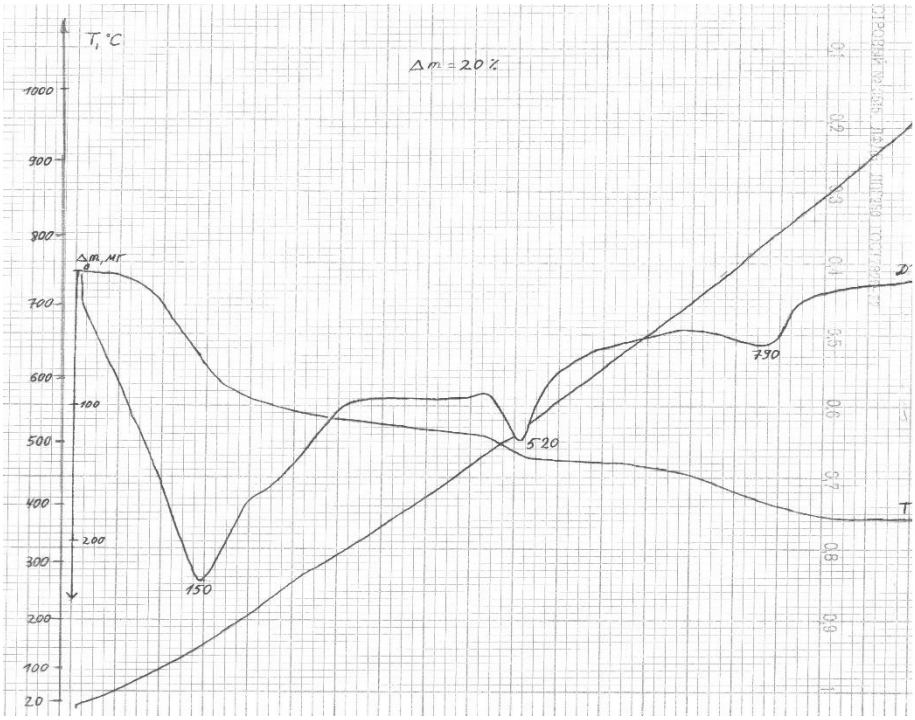



Рисунок 4.22 - Термограма контрольного зразка №1

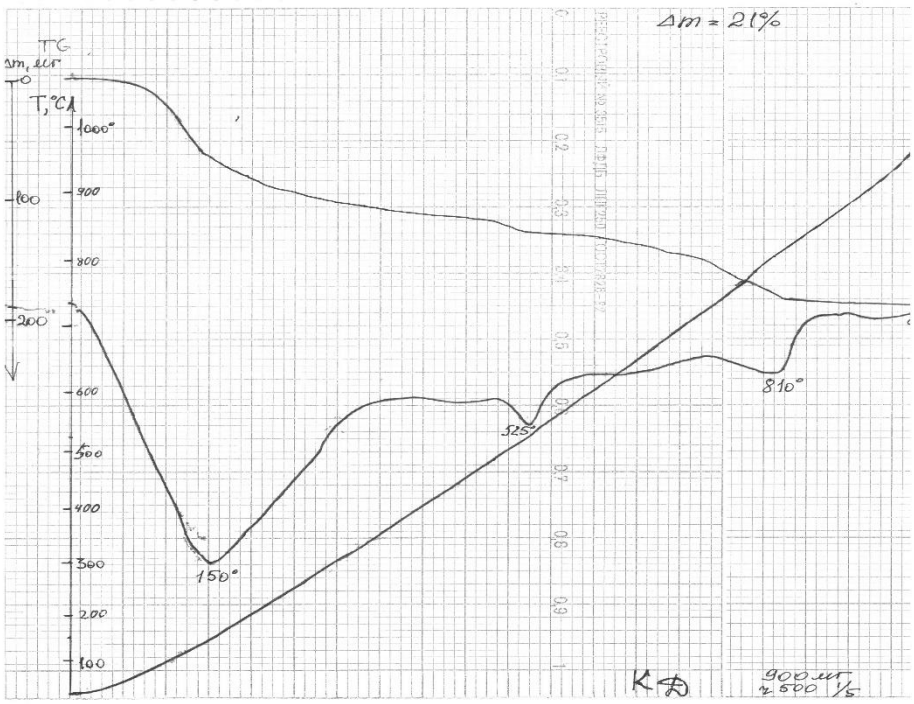



Рисунок 4.23 - Термограма контрольного зразка №2

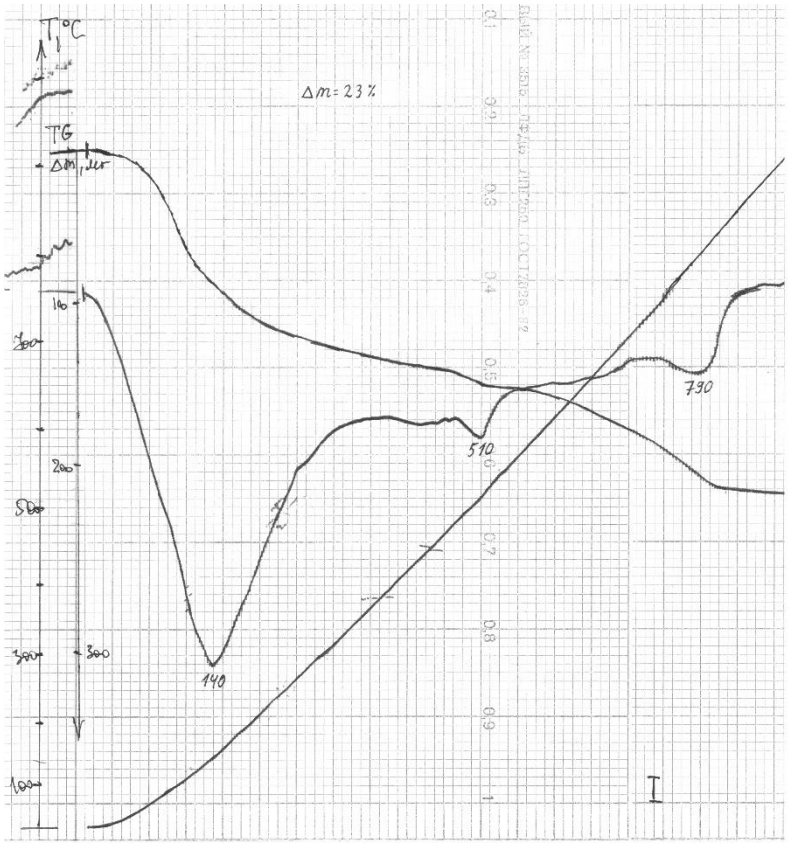



Рисунок 4.24 - Термограма зразка №1

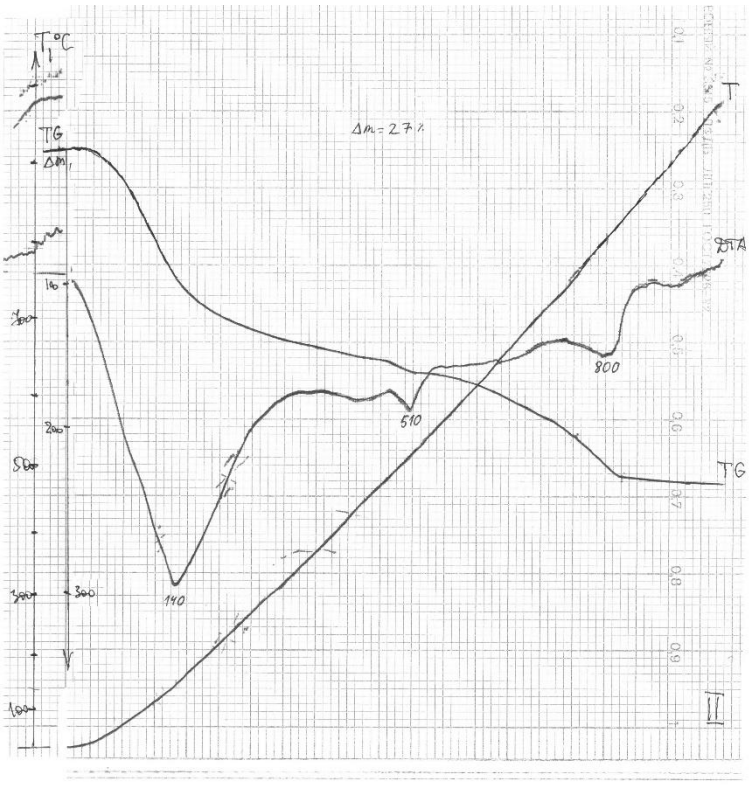



Рисунок 4.25 - Термограма зразка №2

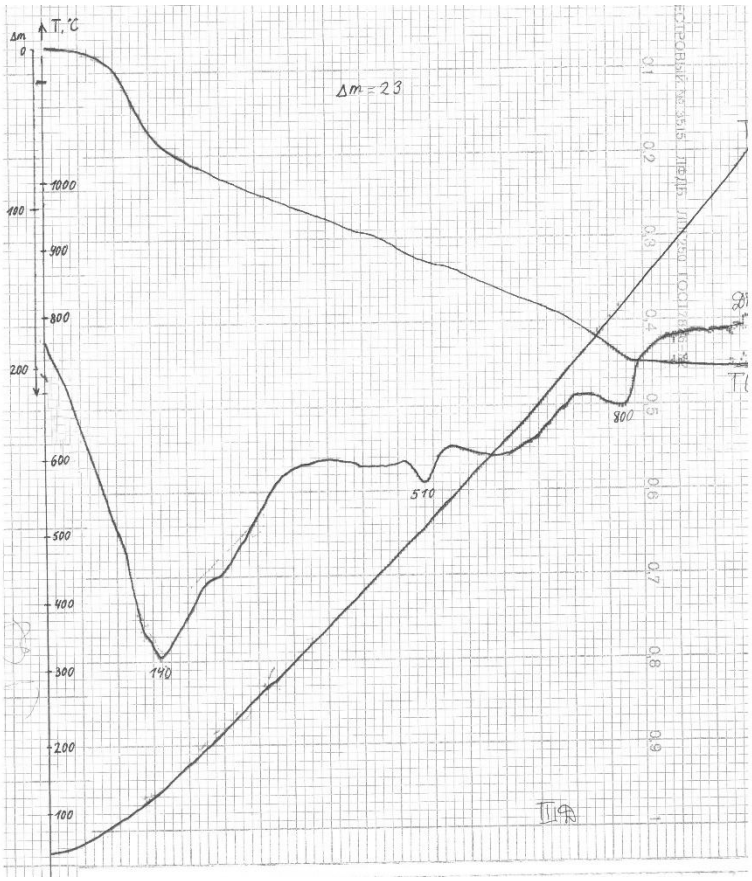



Рисунок 4.26 - Термограма зразка №3

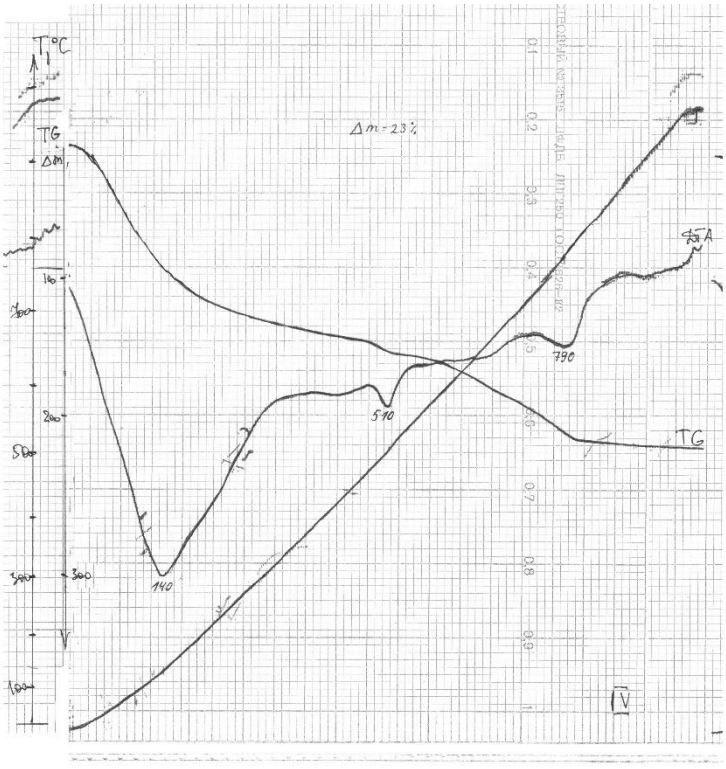



Рисунок 4.27 - Термограма зразка №4

Типова крива ДТА гідроксиду кальцію $Ca(OH)_2$ має ендотермічний ефект при температурі 500-600 $^0$C, положення якого на кривій залежить від розміру часток гідроксиду кальцію. Також значно впливає на розміщення ефекту на кривій ДТА $Ca(OH)_2$ середовище в печі. У вуглекислому середовищі температура ефекту зростає і відразу після ендотермічного ефекту на кривій спостерігається екзотермічний ефект рекарбонізації. Вакуум в печі знижує температуру ефекту на 60 $^0$C.

Крива нагрівання кальциту $CaCO_3$ зазвичай має один ендотермічний ефект в діапазоні температур 800-1000 $^0$C. Різниця температур ефекту дисоціації може бути спричинена використанням різних зразків і похибкою апаратури. Дослідження показує [133], що температура ефекту, яка відповідає розкладанню карбонату кальцію, отриманого карбонізацією $Ca(OH)_2$ трохи нижче, ніж у карбонату, з якого отримана гідроокис кальцію. Описане явище можна пояснити більш високою дисперсністю частинок вторинного карбонату.

У деяких випадках криві ДТА карбонату кальцію мають подвійний ефект: перший утворюється приблизно при 920 $^0$С, а другий - при 950 $^0$С, що обумовлено наявністю в пробі двох різновидів кальциту. Перший ефект характеризується наявністю вторинного кальциту, що залишився від переходу арагоніту, другий - відповідає первинному кальциту. Однак в більшості випадків цей мінерал дає перший відносно низькотемпературний ендотермічний ефект.

### 4.4.3 Електронно-мікроскопічні дослідження структури цементного каменю

Електронно-мікроскопічні дослідження проводились на скануючому електронному мікроскопі JSM-6390LV (фірма Jeol, Японія). В режимі вторинних електронів проводилось дослідження морфології поверхні розломів зразків. Дослідження поверхні розлому для даного матеріалу більш об'єктивно відображає особливості структури, оскільки розлом виявляє дефектні ділянки і дозволяє по морфологічних особливостях давати оцінку ступеня структурної досконалості зразка. На мікрофотографіях при малих збільшеннях (до 2.000Х) – можна бачити природну шорсткість поверхні розлому, оцінити пористість на мікронному рівні, провести порівняльний аналіз текстури зразків. При великих збільшеннях можна оцінити мікро-пористість і виявити субмікронні структурні складові.

Спочатку було проведене дослідження мікронаповнювачів: шлам МГВФ, керамзитовий пил і шлам ТЕЦ - 5.

Шлам МГВФ відразу після виробництва має темно-сірий ближче до чорного колір. Проба шламу бруднить руки і папір, на поверхні води утворюється плівка з дрібних частинок. Ці фактори свідчать про наявність графіту або сажистого вуглецю. Присутні домішки, представлені кварцом, тонкодисперсними агрегатами карбонатів, лейстами (лусочками) слюди і гідрослюд, одиничними ізотропними сферолітами склоподібної речовини. Мікроструктура шламу представлена на рисунку 4.28.

Шлам МГВФ після п'яти років зберігання в відвалі - це порошок темно-сірого кольору. Проба складається з тонкодисперсного матеріалу, з переважаючою кількістю частинок розміром менше 2 мкм. В якості домішок наявні зерна кварцу, глина, шамот кварциту і доломіту.

Шлам МГВФ після тридцяти років зберігання в відвалі – це дрібнодисперсний сірого кольору порошок. Проба представлена кутоватими, безбарвними прозорими ізотропним частинками, що містять безліч дуже дрібних, буквально точкових, часток-включень. Показник світлопереломлювання N = 1,4720,003. У пробі відзначаються поодинокі дрібні зерна і дрібнодисперсні агрегати карбонату кальцію.

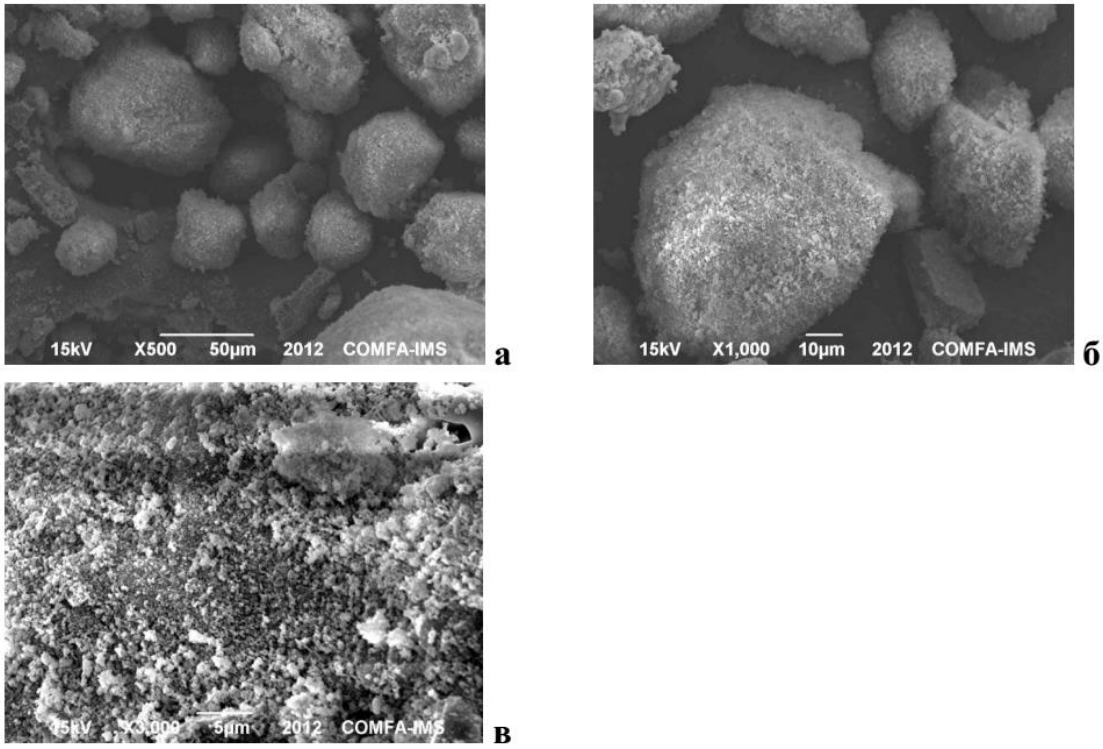



Рисунок 4.28 - Мікроструктура шламу МГВФ: а - х 500; б - х1000; в - х3000

Проба керамзитового пилу складається з зерен шамоту (випалена глина) і кварцу. Розмір 70-75% зерен становить 8 - 20 мкм.

Шлам водопом’якшення від харківської ТЕЦ - 5, складається з дуже дрібних зерен карбонату кальцію. Поодинокі зерна досягають розмірів 10 мкм. У пробі відзначається наявність 5-15% агрегатів розміром до 10-15 мкм.

Після аналізу мікронаповнювачів були проведений електронно-мікроскопічні дослідження затверділих зразків, приготовлених з пропонованих сухих будівельних сумішей.

Зразки всіх шести складів мають практично однаковий фазовий склад з деякими коливаннями в більшу або меншу сторону. Кількісне співвідношення фаз, і коливання в розмірах частинок матриці варіюється в межах 0,1-0,6 мкм в ту чи іншу сторону в порівнянні з першим контрольним зразком, взятим за основу. Фотографії мікроструктури цементних зразків без добавок, з додаванням МГВФ, шламу водопом'якшення харківської ТЕЦ - 5 і керамзитового пилу представлені на рисунках 4.29, 4.30, 4.31 і 4.32 відповідно.

Складаються проби з зерен кварцу спільного зростка $Ca(OH)_2$ (портландиту) і $CaCO_3$ (кальциту), а також залишкових зерен $3CaO \cdot SiO_2$ ($C_3S$ - аліту) і $2CaO \cdot SiO_2$ ($C_2S$ - беліту).

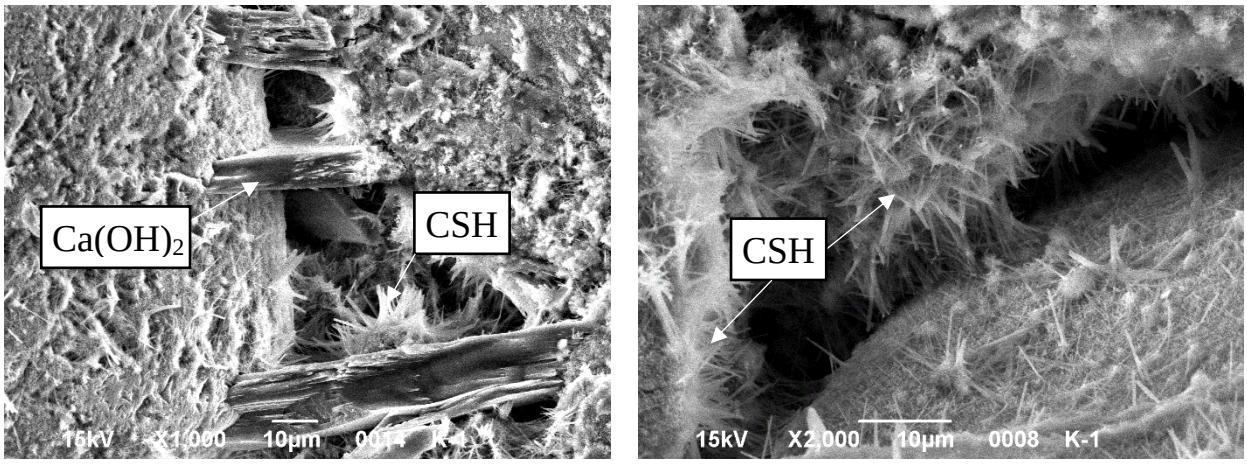
Зерна кварцу кутової форми. Часто на поверхні зерен відзначаються плівочки і плями продуктів гідратації портландцементу. Не виключена взаємодія кварцу з гідросилікатами.

Спільний зросток портландиту і кальциту, який утворює матрицю, представлений дрібними до 4 мкм оптично неорієнтованими частинками. Іноді в цій масі відзначаються плівочки і ізотропні дрібні ділянки, найімовірніше продуктів гідратації цементу. Сумарний показник світлопереломлювання коливається в межах $1{,}480 < N_{сум} < 1600$.

Зерна $C_3S$ і $C_2S$ щільно оточені матрицею і носять частковий характер "розчинення".

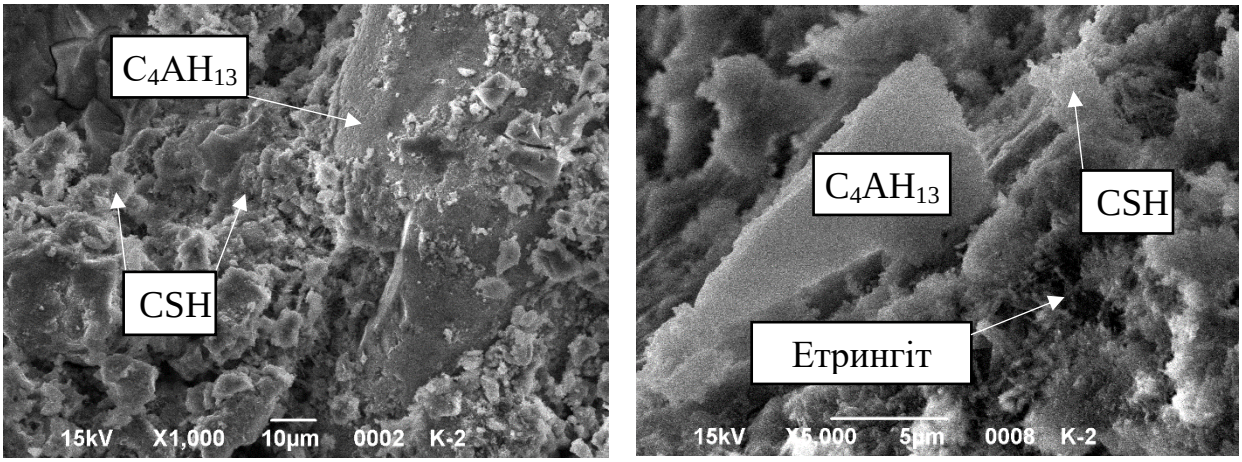
Структура цементного каменю через 28 діб нормального твердіння характеризується наявністю як первинних гідратів, так і вторинних новоутворень. До первинних гідратів можна віднести волокнисті гідросилікати кальцію і призматичні кристали етрингіту. Розміри кристалів етрингіту знаходяться в межах 1-2 мкм. Вони переплітаються з волокнистими гідросилікатами кальцію і утворюють

досить щільну структуру типу повсті. Контактна зона непрореагованих зерен клінкеру складається з суцільного шару кристалів етрингіту і волокнистих гідросилікатів кальцію.



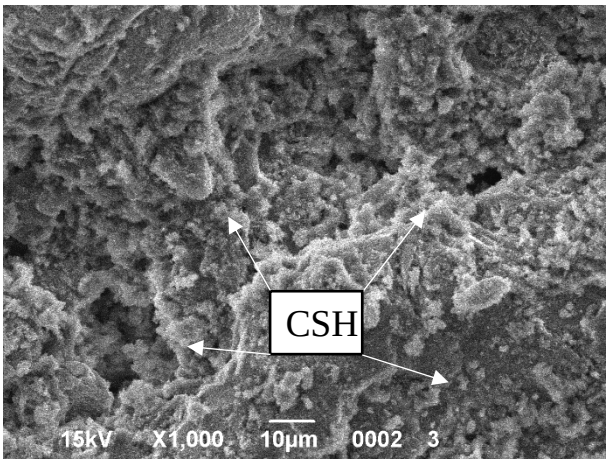

а) б)

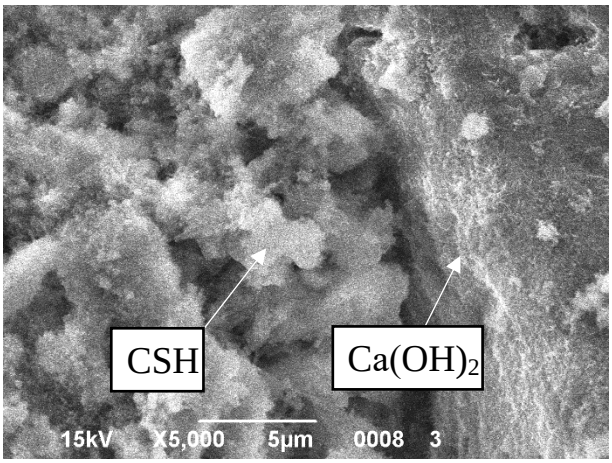
Рисунок 4.29 - Мікроструктура цементного каменю без добавок: а - збільшення в 1000 разів; б - збільшення в 2000 разів




а) б)

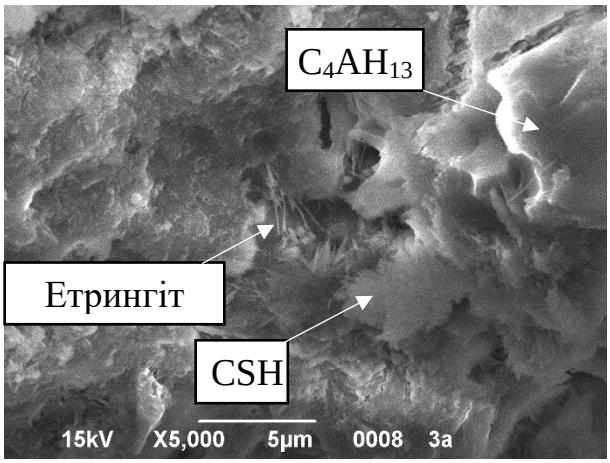
Рисунок 4.30 - Мікроструктура цементного каменю з додаванням шламу МГВФ: а - збільшення в 1000 разів; б - збільшення в 5000 разів

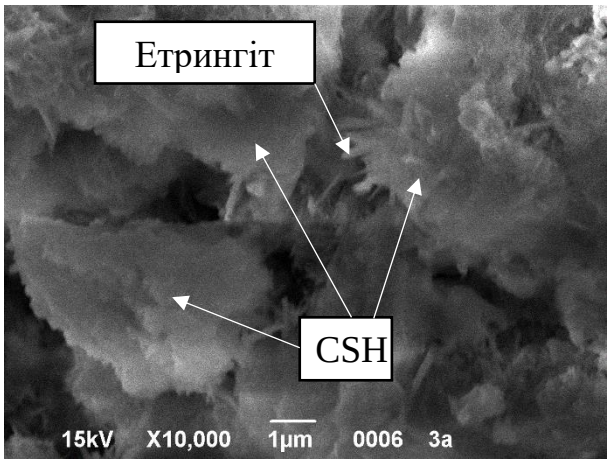



а) б)

Рисунок 4.31 - Мікроструктура цементного каменю з додаванням шламу МГВФ і шламу водопом'якшення Харківської ТЕЦ - 5: а - збільшення в 1000 разів; б - збільшення в 5000 разів




а) б)

Рисунок 4.32 - Мікроструктура цементного каменю з додаванням шламу МГВФ і керамзитового пилу: а - збільшення в 5000 разів; б - збільшення в 10000 раз

Ступінь закріплення зерен за допомогою таких гідратів невелика, що може негативно вплинути на міцність цементного каменю. На міцність каменю може впливати і наявність великих зростків $Ca(OH)_2$.

Структура каменю в цілому неоднорідна, в результаті чого знижується міцність цементного каменю через різницю в міцності щільних ділянок каменю із дрібнодисперсних гідросилікатів і ділянок із гідратів волокнистого типу.

Введення 15% від маси цементу шламу МГВФ призвело до зміни структури цементного каменю. Структура каменю з неоднорідної перейшла в однорідну за рахунок утворення дрібнодисперсних волокнистих гідросилікатів кальцію, розмір яких в 15-25 разів менший ніж в цементному камені без добавок. Вміст кристалів $Ca(OH)_2$ не високий, а їх розміри в 3-4 рази менші. Такий ефект спостерігається через те, що більша частина вапна при взаємодії з $SiO_2$ утворила дрібнодисперсні гідросилікати кальцію.

Найбільш висока щільність цементного каменю в третьому зразку з додаванням керамзитового пилу за рахунок утворення дрібнодисперсних гідросилікатів кальцію, які підвищують ступінь ущільнення каменю, в результаті чого зростає його міцність. Вміст $Ca(OH)_2$ знижується в порівнянні з іншими зразками, а розміри кристалів знаходяться на тому ж рівні.

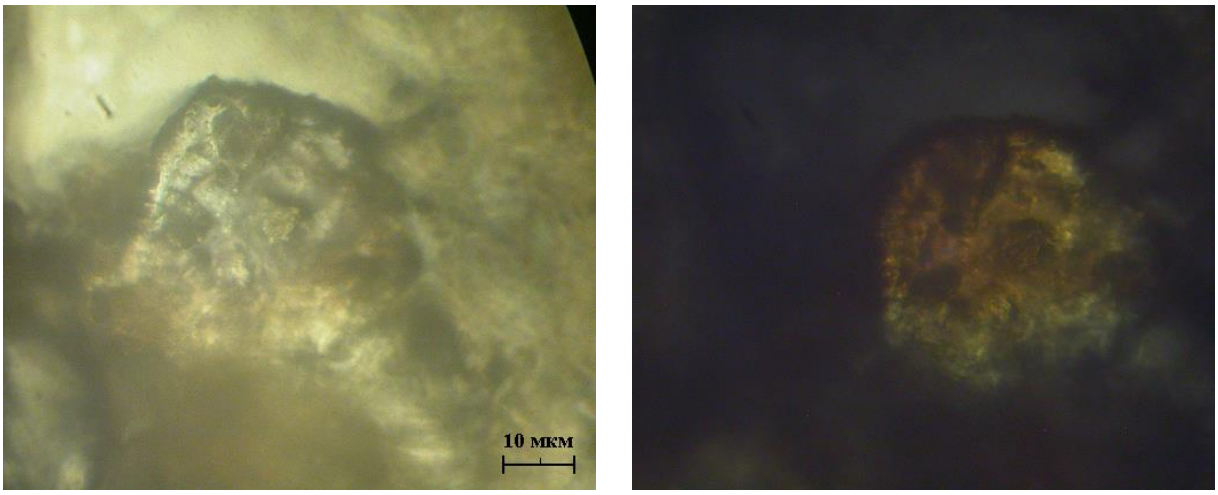
### 4.4.4 Фазовий склад цементного каменю за даними кристалооптичного аналізу та ІЧ-спектроскопії

Для реєстрації спектрів поглинання в ІЧ-діапазоні були використані ІК-спектрофотометри ІКС-29 (ЛОМО) і UR-20 (Цейс). Реєстрація спектрів проводилася в спектральному діапазоні 4000 - 400 $см^{-1}$ (середня інфрачервона область).

Досліджувалися порошкоподібні препарати, отримані розтиранням зразків в агатових ступках до розміру часток ~ 1 ... 10 мкм. Зразки готувалися у вигляді прозорих спресованих таблеток з суміші KBr, що служили матрицею, і досліджуваної речовини (в кількості 1%, навішування 100 мг). Таблетки мали прямокутну форму і розміри 25х5 мм. Тиск при пресуванні становив 9200 $кг/см^2$ . Для виключення смуг поглинання матриці, в канал порівняння приладу поміщувалась таблетка з чистого бромистого калію, попередньо висушеного при 180°С протягом 10 годин. Порошок був розтертий і змішаний в спеціальному закритому боксі, пресування проведене безпосередньо перед реєстрацією спектрів. Градуювання виконувалось по відомим частотним максимумам поглинання спектру полістирену. Поправка становила в середньому 10 ... 5 $см^{-1}$.

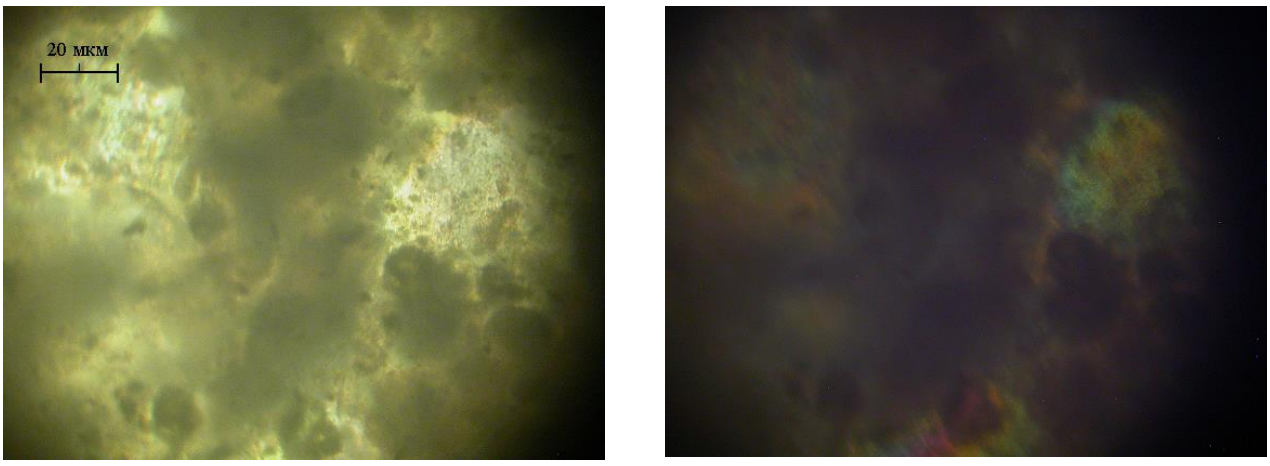
Кристалооптичні дослідження проведені на мікроскопах Полам-Л211, МІН-8 із застосуванням імерсійних рідин (набори ІЖ, ОВІЖ).

Склад №3 з додаванням керамзитового пилу представляє собою щільну уламкову масу сірого кольору.




а) б)

Рисунок 4.33 - Велике обкатане зерно кварцу з мінеральними включеннями. У променях світла: а - без аналізатора; б - з аналізатором.




а) б)

Рисунок 4.34 - Анізотропні зерна кальциту і голчасті кристали тобермориту у середовищі аморфної основної сполучної маси. У променях світла: а - без аналізатора; б - з аналізатором.

Мікроскопічно зразок являє собою ізотропну аморфну зв'язну масу жовтувато-бурого кольору, серед якої можна розрізнити багатофазну анізотропну крупнокристалічну фракцію, що складається з обкатаних великих зерен кварцу (розмір від 20 до 50 мкм) (Рис. 4.33, а і б), що містять множинні мінеральні включення, зерен кальциту і голчастих кристалів тобермориту (Рис. 4.34, а і б).

ІЧ-спектр складу №3 з додаванням керамзитового пилу (рис. 4.35) містить весь ряд смуг, що відповідає кристалічному кварцу ($SiO_2$): 465, 515, 695, 780, 800 і 1 090 см$^{-1}$. Крім того, в спектрі присутні інтенсивні смуги кальциту ($CaCO_3$): 475, 880, 1434 2850 і 2940 см$^{-1}$ [134].

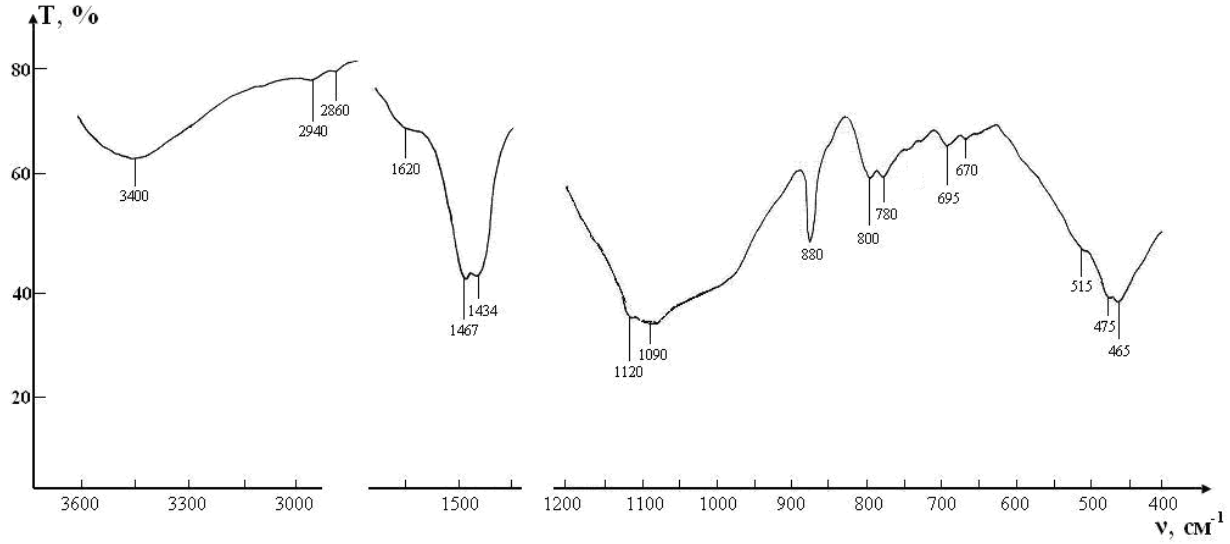



Рисунок 4.35 - ІЧ-спектр поглинання зразка портландцементу.

Судячи по положенню і формі смуг поглинання в області 3400 і 1620 см$^{-1}$, можна зробити висновок про те, що в зразку присутня молекулярна вода, характерна для структури водного силікату кальцію (тобермориту). Це підтверджується також наявністю в спектрі двох піків тобермориту: 670 і 1467 см$^{-1}$ [135].

Отримані дані дозволяють зробити висновок про те, що досліджуваний зразок складається з наступних фаз:

1. аморфна з'єднуюча маса
2. кристалічний кварц
3. кальцит

4. штучний аналог тобермориту, що утворився при реакції цементу з водою і шламом МГВФ.

Судячи з вигляду ІЧ спектру та інтенсивності основних смуг поглинання, переважаючими кристалічними мінеральними фазами в зразку є кварц і кальцит.

## ВИСНОВКИ ПО РОЗДІЛУ 4

1. Методом математичного планування експерименту, визначено оптимальний вміст шламу МГВФ і керамзитового пилу в складі сухої будівельної суміші для наливних підлог.

2. Встановлено, що введення мікронаповнювачів, зокрема шламу МГВФ і керамзитового пилу, в цементний розчин в кількості від 5-30%, призводить до підвищення водопотреби на 1,5-9%. У зв'язку з чим при їх застосуванні в складах сухих будівельних сумішей рекомендується використовувати суперпластифікуючі добавки.

3. Визначена залежність термінів тужавлення цементного тіста від кількості доданих мікронаповнювачів. Одночасно зі збільшенням в складі вмісту мікронаповнювачів, пропорційно збільшується час до початку тужавлення і, відповідно, до його закінчення.

4. Визначена ефективність застосування шламу МГВФ і керамзитового пилу з метою зниження усадочних деформацій при тужавінні розчинної суміші. Усадка знизилася на 14-30% в порівнянні з контрольним зразком в 4-х місячному віці. У той же час, спільне застосування шламу МГВФ і шламу водопом’якшення виявилося менш ефективним з результатом зниження усадки на 11% в порівнянні з контрольним зразком.

5. Встановлено, що спільне застосування шламу МГВФ і керамзитового пилу по 15% і 5% відповідно, призвело до підвищення міцності адгезії до 55% в порівнянні з бездобавочним контрольним зразком. Водночас, додавання шламу водопом’якшення привело до зниження міцності контакту між цементним каменем і бетонною основою.

6. Визначено, що найкращі показники по міцності на стиск і на розтяг при згині досягаються при поєднанні шламу МГВФ і керамзитового пилу. У той же час додавання шламу водопом'якшення Харківської ТЕЦ - 5, показало позитивний ефект на підвищення міцності, але він був меншим ніж при додаванні керамзитового пилу.

7. Визначено, що опір зразків стираючим і ударним навантаженням вище при одночасному використанні шламу МГВФ і керамзитового пилу в порівнянні із зразками, виготовлених з інших складів.

8. Морозостійкість пропонованих складів перевищила 200 циклів при необхідних [76] 75-ти циклах.

9. Виходячи з даних рентгенограм рентгенофазового аналізу зразки цементного каменю з додаванням мікронаповнювачів відрізняються від рентгенограми контрольного зразка величиною інтенсивності відображень $Ca(OH)_2$, гідросилікатів кальцію і непрореагованих клінкерних мінералів. Так, інтенсивність відображення $Ca(OH)_2$ має тенденцію до зменшення пропорційно до кількості мікронаповнювачів, що містяться в зразках.

10. Інтенсивність відображення гідросилікатів на рентгенограмах всіх зразків має не яскраво виражений характер і змінюється в незначних межах. Інтенсивність відображення непрореагованого аліту на рентгенограмі Контрольного зразка № 1 трохи вище, ніж на рентгенограмах інших зразків.

11. Для всіх зразків термограми представляють собою типові термограми цементного каменю нормального твердіння і характеризуються трьома основними ендотермічними ефектами. Перший при 100-200$^0$С викликаний видаленням адсорбованої води з гелеподібних продуктів гідратації і кристалізаційної води з гідросульфоалюмінатів кальцію. Другий при 500-525$^0$С викликаний дегідратацією $Ca(OH)_2$. Третій при 800-810$^0$С викликаний дисоціацією кальциту ($CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$ ).

12. Електронно-мікроскопічні дослідження структури зразків цементного каменю виявили, що введення шламу МГВФ і керамзитового пилу призвело до значної зміни структури зразка каменю. Структура з неоднорідною перейшла в

однорідну за рахунок утворення дрібнодисперсних волокнистого типу гідросилікатів кальцію, які за розміром значно менші, ніж в зразку без добавок. Розміри і вміст кристалів $Ca(OH)_2$ знижені у зразках з мікронаповнювачами. У зразках із застосуванням шламу водопом'якшення від Харківської ТЕЦ - 5 помітні непрореаговані кристали кальциту.

13. На ІЧ спектрі зразка з додаванням керамзитового пилу і шламу МГВФ знаходиться ряд смуг, відповідних кристалічному кварцу ($SiO_2$) і кальциту ($CaCO_3$). Виходячи з виду ІЧ спектру та інтенсивності основних смуг поглинання, можна зробити висновок, що переважаючими кристалічними мінеральними фазами в зразку є кварц і кальцит.

# РОЗДІЛ 5
# РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЧНОЇ СХЕМИ ВИРОБНИЦТВА СУХОЇ СУМІШІ

## 5.1 Технологія виробництва сухої будівельної суміші

Приготування розробленої сухої будівельної суміші складається з декількох етапів. Пропонована технологічна схема представлена на рисунку 5.1.

На першому етапі здійснюється подача піску стрічковим живильником з приймального бункера в електросушарку, де він підсушується до вологості не більше 1%. Після сушіння, пісок за допомогою елеватора піднімається в приймальний бункер, звідки через дозатор подається в змішувач. Цемент пневмонасосом подається в приймальний бункер, що має рукавний фільтр для захисту навколишнього повітря від запилення, звідки через дозатор подається в перший змішувач. У змішувач в заданій пропорції, відповідно до рецептури, надходять цемент і пісок. Процес змішування триває протягом 10 хв. В результаті змішування формується однорідна цементно-піщана суміш.

Паралельно з першим здійснюється другий етап приготування сухої будівельної суміші. Шлам МГВФ за допомогою стрічкового живильника надходить в сушильний барабан, де відбувається процес сушки до вологості 8-10%. Висушений шлам елеватором подається в приймальний бункер і потім через дозатор в завантажувальний пристрій млина, що працює в замкнутому циклі з відцентровим сепаратором. Одночасно з помелом проводиться підсушування шламу до вологості 0,5%. З млина шлам за допомогою елеватора надходить в відцентровий сепаратор, в якому відокремлюється наповнювач з тонкістю помелу частинок, що дорівнює 25% по залишку на ситі №008. Частинки, що мають тонкість помелу більше необхідної повертаються аерожолобами на повторний помел, в той час як шлам, що задовольняє вимогам з подрібнення, гвинтовим конвеєром подається в бункер, звідки через дозатор потрапляє в другий змішувач. Одночасно зі шламом в другий змішувач надходять: порошок пластифікатор Melflux, редиспергований

сополімерний порошок DA 1200 і ефір целюлоза Bermocoll CCA 425. Проводять перемішування компонентів протягом 5 хв.

На третьому етапі відповідно до рецептури в другій змішувач через дозатор вводитися керамзитовий пил або шлам водопом'якшення Харківської ТЕЦ5. Проводять перемішування всіх компонентів комплексної добавки протягом 5хв.

На четвертому етапі в перший змішувач через дозатор подається комплексна добавка і в змішувачі перемішуються всі компоненти сухої будівельної суміші протягом 10-15 хв. Одержану суху будівельну суміш фасують в мішки і відправляють споживачеві. Тривалість циклу виробництва займає 23-28 хв.

Впровадження результатів дисертаційного дослідження проведено на підприємстві ТОВ "Віа-Телос". Проведені в лабораторії підприємства випробування по визначенню фізико-механічних властивостей пропонованих сумішей, підтвердили отримані автором результати і їх відповідність ДСТУ Б В.2.7-126: 2011 "Суміші будівельні сухі модифіковані. Загальні технічні умови", і ДБН В.2.6-22-2001"Улаштування покриттів із застосуванням сухих будівельних сумішей". За результатами дослідно-промислових випробувань сухих будівельних сумішей з додаванням мікронаповювачів і впровадження сухої будівельної суміші з вмістом МГВФ і керамзитового пилу були складені акти (Додаток "В" і "Г").

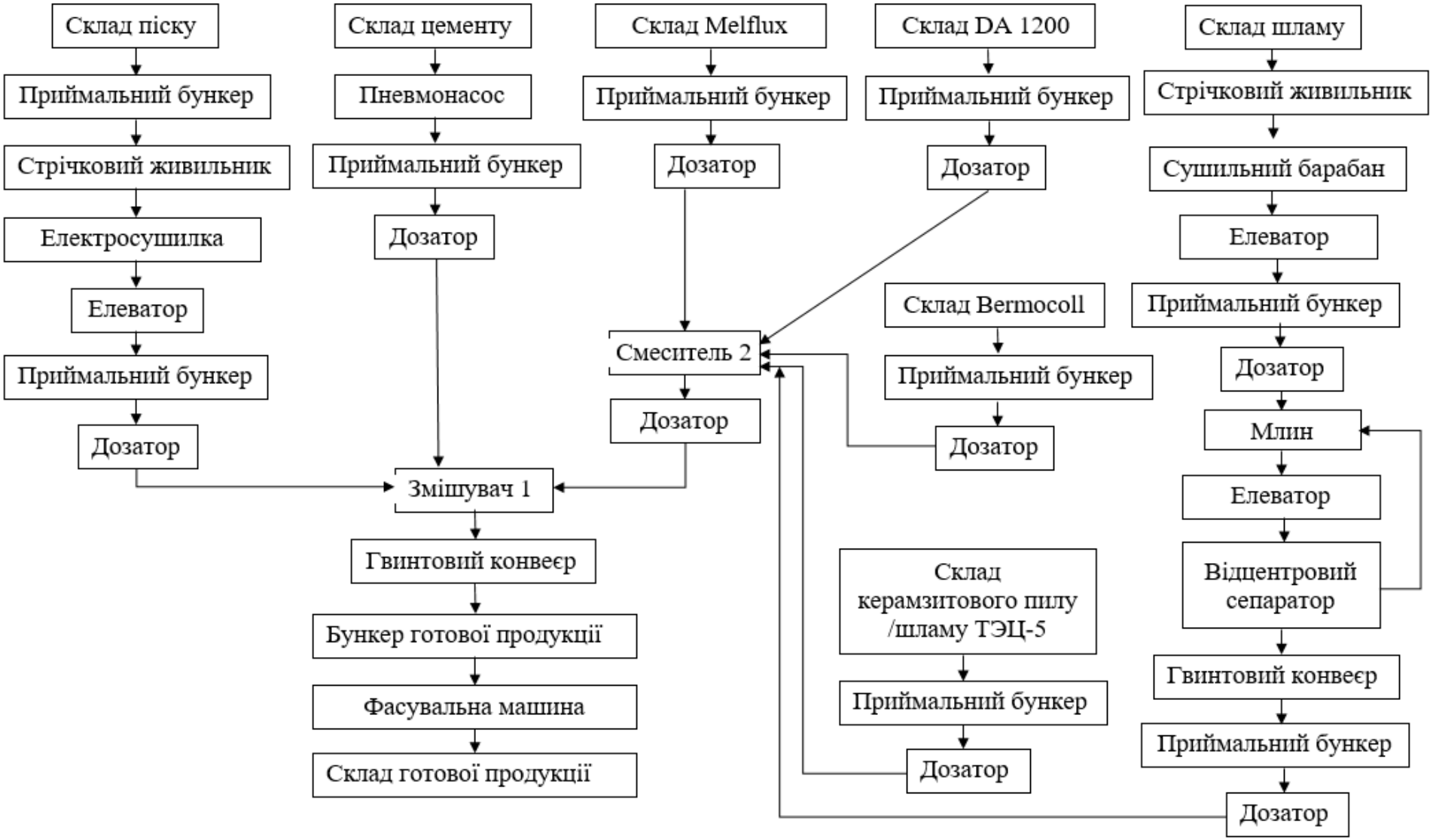



Рисунок 5.1 Запропонована технологічна схема виробництва сухої будівельної суміші

## 5.2 Техніко-економічна ефективність розроблених матеріалів

У нинішній економічній ситуації більшість галузей вітчизняної економіки переживають серйозну кризу. Темпи будівництва нових об'єктів і реконструкції та ремонту старих далекі від оптимальних значень. На тлі невисокої купівельної спроможності населення і складнощів кредитування ринок сухих будівельних сумішей має деякий перекіс в сторону дешевої продукції.

Орієнтуючись на останні тенденції ринку в роботі запропонована можливість поліпшення економічної ефективності сухої будівельної суміші для наливних підлог за допомогою додавання до складу відходів промисловості.

Таблиця 5.1 Розрахунок собівартості розчинних сумішей

| № п/п | Компоненти | Вартість 1 кг, грн | Витрата (кг) | Вартість, грн |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Вартість компонентів контрольного складу №1 | | | | |
| 1 | Портландцемент, М500 | 1,44 | 330 | 475,2 |
| 2 | Пісок Безлюдівський | 0,11 | 650 | 71,5 |
| 3 | Пластиф. “Melflux” | 390 | 5 | 1950 |
| 4 | Мод. цел. “Bermocoll” | 150 | 0,1 | 15 |
| 5 | Редиспергов. порошок | 70 | 14,9 | 1043 |
| 6 | Загальна маса, кг | | 1000 | |
| ЦІНА ЗА ТОННУ | | | | 3554,7 |
| Вартість компонентів контрольного складу №1 | | | | |
| 1 | Портландцемент, М500 | 1,44 | 330 | 475,2 |
| 2 | Пісок Безлюдівський | 0,11 | 650 | 71,5 |
| 3 | Пластиф. “Melflux” | 390 | 5 | 1950 |
| 4 | Мод. цел. “Bermocoll” | 150 | 0,1 | 15 |
| 5 | Редиспергов. порошок | 70 | 14,9 | 1043 |
| 6 | Шлам МГВФ 25 років | 0,15 | 49,5 | 7,43 |
| 7 | Загальна маса, кг | | 1049,5 | |
| ЦІНА ЗА ТОННУ | | | | 3394,12 |

Продовження таблиці 5.1

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Вартість компонентів складу (I) | | | | |
| 1 | Портландцемент, М500 | 1,44 | 330 | 475,2 |
| 2 | Пісок Безлюдівський | 0,11 | 650 | 71,5 |
| 3 | Пластиф. “Melflux” | 390 | 5 | 1950 |
| 4 | Мод. цел. “Bermocoll” | 150 | 0,1 | 15 |
| 5 | Редиспергов. порошок | 70 | 14,9 | 1043 |
| 6 | Шлам МГВФ 25 років | 0,15 | 49,5 | 7,43 |
| 7 | Шлам ТЕЦ - 5 | 0,15 | 16,5 | 2,48 |
| 8 | Загальна маса, кг | | 1066 | |
| ЦІНА ЗА ТОННУ | | | | 3343,91 |
| Вартість компонентів складу (II) | | | | |
| 1 | Портландцемент, М500 | 1,44 | 330 | 475,2 |
| 2 | Пісок Безлюдівський | 0,11 | 650 | 71,5 |
| 3 | Пластиф. “Melflux” | 390 | 5 | 1950 |
| 4 | Мод. цел. “Bermocoll” | 150 | 0,1 | 15 |
| 5 | Редиспергов. порошок | 70 | 14,9 | 1043 |
| 6 | Шлам МГВФ 25 років | 0,15 | 49,5 | 7,43 |
| 7 | Шлам ТЕЦ - 5 | 0,15 | 33 | 4,95 |
| 8 | Загальна маса, кг | | 1082,5 | |
| ЦІНА ЗА ТОННУ | | | | 3295,22 |
| Вартість компонентів складу (III) | | | | |
| 1 | Портландцемент, М500 | 1,44 | 330 | 475,2 |
| 2 | Пісок Безлюдівський | 0,11 | 650 | 71,5 |
| 3 | Пластиф. “Melflux” | 390 | 5 | 1950 |
| 4 | Мод. цел. “Bermocoll” | 150 | 0,1 | 15 |
| 5 | Редиспергов. порошок | 70 | 14,9 | 1043 |
| 6 | Шлам МГВФ 25 років | 0,15 | 49,5 | 7,43 |
| 7 | Керамзитовий пил | 0,05 | 16,5 | 0,83 |
| 8 | Загальна маса, кг | | 1066 | |
| ЦІНА ЗА ТОННУ | | | | 3342,36 |
| Вартість компонентів складу (IV) | | | | |
| 1 | Портландцемент, М500 | 1,44 | 330 | 475,2 |
| 2 | Пісок Безлюдівський | 0,11 | 650 | 71,5 |
| 3 | Пластиф. “Melflux” | 390 | 5 | 1950 |
| 4 | Мод. цел. “Bermocoll” | 150 | 0,1 | 15 |
| 5 | Редиспергов. порошок | 70 | 14,9 | 1043 |
| 6 | Шлам МГВФ 25 років | 0,15 | 49,5 | 7,43 |
| 7 | Керамзитовий пил | 0,05 | 33 | 1,65 |
| 8 | Загальна маса, кг | | 1082,5 | |
| ЦІНА ЗА ТОННУ | | | | 3292,18 |

Використання промислових відходів дозволяє підвищити економічну ефективність як виробництва сухих сумішей так і виробничих підприємств.

Завдяки застосуванню в складі сухої будівельної суміші МГВФ, керамзитового пилу і шламу водопом’якшення ТЕЦ – 5 у суб'єктів господарювання знижуються витрати на утилізацію і захоронення подібних техногенних відходів. Наприклад, на Стаханівському феросплавному заводі є відпрацьований шламонакопичувач, об'ємом шламу 650 тис. м$^3$. У 1994 році був введений в експлуатацію новий шламонакопичувач, розрахований на 925 тис. м$^3$ шламу і на даний момент він практично заповнений. Для розширення існуючого або будівництва нового шламонакопичувача необхідні значні капіталовкладення.

Економічна ефективність впровадження у виробництво сухої будівельної суміші з додаванням шламу МГВФ і керамзитового пилу приведена в таблиці 5.2.

Використання шламу МГВФ з відвалів дозволить підприємству відкласти введення в експлуатацію нового шламонакопичувача, а при збільшенні використання шламу відмовитися від нього зовсім.

Техніко-економічна ефективність розроблених сухих будівельних сумішей для влаштування покриття підлоги розрахована на основі порівняння їх собівартості з уже відомою сухою будівельною сумішшю [78].

У перерахунку на тонну вартість вже існуючої суміші з контрольного зразка становить 3554,7 грн. Вартість найкращого з пропонованих третього складу становить 3342,36 грн., Що на 212,34 грн. менше ніж у контрольного. Кінцева вартість виробництва сухих будівельних сумішей з урахуванням виробничих витрат становить 5752,72 грн. для першого контрольного складу та 5512,94 грн. для пропонованого.

Таблиця 5.2 Економічна ефективність впровадження сухої суміші

| № п/п | Статті витрат | Од. вим. | Ціна за одиницю | Витр. на 1 т. Конр. 1 | Витр. на 1 т. III обр. | Витр. на 1 т., грн. | Витр. на 1 т., грн. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Матеріали | грн. | | | | 3554,7 | 3342,36 |
| 2 | Допоміжні матеріали | грн. | | 5% | 5% | 177,7 | 167,11 |
| 3 | Електроенергія | КВт | 1,00 | 55 | 70 | 55 | 70 |
| 4 | Теплоенергія | Гкал | 546,2 | 0,0214 | 0,0214 | 11,69 | 11,69 |
| 5 | Питома з/плата | грн. | | | | 34,28 | 34,28 |
| 6 | Додаткова з/плата* | % | | 24,3 | 24,3 | 8,33 | 8,33 |
| 7 | Відрахування на соц. страхування | % | | 20 | 20 | 8,52 | 8,522 |
| 8 | Цехові витрати* | % | | 183 | 183 | 62,73 | 62,73 |
| 9 | Витрати по утриманню і експлуатації обладнання* | % | | 160 | 170 | 54,85 | 58,28 |
| | Загалом: цехова собівартість | | | | | 3967,8 | 3763,30 |
| 10 | Загальнозаводські витрати* | % | | 186 | 186 | 63,76 | 63,76 |
| 11 | Інші виробничі витрати** | % | | 3 | 4 | 119,03 | 150,53 |
| | Загалом: заводська собівартість | грн. | | | | 4150,59 | 3977,59 |
| 12 | Невиробничі витрати*** | % | | 5 | 5 | 207,53 | 198,88 |
| | Повна собівартість | грн. | | | | 4358,12 | 4176,47 |
| 13. | Рівень планової рентабельності | % | 10 | | | 435,81 | 417,65 |
| | Ціна без ПДВ | грн. | | | | 4793,93 | 4594,12 |
| 14 | ПДВ | % | 20 | | | 958,79 | 918,82 |
| | Ціна с ПДВ | грн. | | | | 5752,72 | 5512,94 |

* - У відсотках від питомої заробітної плати

** - У відсотках від цехової собівартості

*** - У відсотках від заводської собівартості

Річний економічний ефект від використання сухої суміші на цементному в'яжучому з додаванням шламу МГВФ і керамзитового пилу обчислюється за формулою:

$$E = (\Delta C - E_n * \Delta K)B_{\text{пр}} \quad (5.1)$$

де: $\Delta C$ - різниця собівартості одиниці продукції до і після впровадження інновацій;

$E_n$ - показник нормативної економічної ефективності, $E_n$ = 0,15;

$\Delta K$ - додаткові капіталовкладення, пов'язані з реалізацією іновацій;

$B_{ін}$ - планований річний обсяг виробництва сухої будівельної суміші.

Передбачуваний річний економічний ефект становить:

$$E = (239{,}78\text{-}0{,}15 \cdot 1000) \cdot 20000 = 1795600 \text{ грн.} \quad (5.2)$$

Таким чином, передбачуваний економічний ефект при виробництві двадцяти тисяч тон сухої будівельної суміші на цементному в'яжучому з додаванням шламу МГВФ і керамзитового пилу становить 1,795 млн. грн.

## ВИСНОВКИ ПО РОЗДІЛУ 5

1. Розроблено технологічну схему виробництва сухої будівельної суміші, що містить шлам МГВФ, керамзитовий пил і шлам водопом’якшення Харківської ТЕЦ - 5.

2. На підприємстві ТОВ "Віа-Телос" виготовлено дослідно-промислову партія пропонованої сухої будівельної суміші для влаштування покриття підлоги. Проведені в лабораторії підприємства випробування по визначенню фізико-механічних властивостей пропонованих сумішей, підтвердили отримані автором результати і їх відповідність ДСТУ Б В.2.7-126: 2011 "Суміші будівельні сухі модифіковані. Загальні технічні умови", і ДБН В.2.6-22-2001"Улаштування покриттів із застосуванням сухих будівельних сумішей".

3. Економічний ефект від застосування пропонованої сухої будівельної суміші досягається за рахунок зниження частки дорогих компонентів сухої суміші за допомогою додавання дешевих мікронаповнювачів. Загальний економічний ефект становить 8978 грн. на 100 тон.

# ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

У результаті виконання дисертаційної роботи було вирішено науково-практичну задачу – теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено можливість використання шламу від мокрого газоочищення виробництва феросиліцію (шлам МГВФ), керамзитового пилу і шламу водопом'якшення ТЕЦ для підвищення фізико-механічних властивостей сухих будівельних сумішей для наливних підлог.

За результатами роботи були зроблені наступні висновки:

1. Шлам МГВФ, маючи аморфну форму кремнезему, обумовлює високі пуцоланові властивості, легко вступає в реакцію з гідроксидом кальцію, що вивільняється в процесі гідратації цементу, підвищуючи тим самим кількість гідратованих силікатів типу CSH.

Керамзитовий пил безпосередньо впливає на процеси гідратації цементного клінкеру. Наявність оксидів металів ($Na_2O$ і $K_2O$) підвищує кількість активних центрів в зоні гідратації і збільшує приплив води до зони реакції, високий вміст оксидів алюмінію і заліза збільшує частку каменеподібного тіла за рахунок утворення відповідних гідроалюмінатів і гідроферитів кальцію.

Шлам водопом'якшення сприяє збільшенню міцності цементного каменю за рахунок формуванням навколо зерна аліту $C_3S$ шару з мікрокристалів кальциту які частково заміщають в процесі гідратації шар кристалів $Ca(OH)_2$, що призводить до підвищення гідратаційної активності системи.

2. Розвинуто теоретичні уявлення про процеси гідратації та структуроутворення в цементних розчинах у присутності шламу МГВФ, керамзитового пилу і шламу водопом'якшення ТЕЦ, відповідно до яких завдяки різниці в розмірах та електроповерхневих зарядах досягається високий ступінь упаковки частинок піску, керамзитового пилу та цементного гелю з негативним електроповерхневим потенціалом і шламу МГВФ та кристалогідратами з позитивним електроповерхневим потенціалом.

3. Методом математичного планування експерименту визначено, що при введення в суху будівельну суміш 15% шламу МГВФ і 5% керамзитового пилу досягаються найкращі показники за міцністю цементного каменю.

4. Експериментально доведено, що спільне застосування шламу МГВФ і керамзитового пилу підвищує міцність розчину при стиску на 60% при згині – на 80%, а спільне застосування шламу МГВФ і шламу водопом'якшення ТЕЦ – на 45% при стисненні і на 50% при вигині; введення шламу МГВФ і керамзитового пилу, зменшує усадочні деформації на 25-30%, підвищує міцність зчеплення з основою на 55%, опір до стирання на 47%.

5. За даними фізико-хімічних досліджень встановлено, що застосування мінеральних добавок забезпечує більш високу щільність цементного каменю, підвищує кількість активних центрів в зоні гідратації, збільшує частку каменеподібного тіла, за рахунок додаткового утворення гідросилікатів, гідроалюмінатів і гідроферитів кальцію, розміри яких приблизно в 15 - 25 разів менше, в порівнянні з цементним каменем без добавок. Експериментально встановлено знак електроповерхневого заряду шламу МГВФ, керамзитового пилу і шламу водопом'якшення ТЕЦ.

6. Розроблено технологічну схему виробництва сухої будівельної суміші для наливних підлог, де враховані додаткові операції необхідні для сушки, подрібнення і дозування мінеральних добавок. Проведені дослідно-промислові випробування розроблених складів сухих будівельних сумішей підтвердили їх технічні характеристики та обґрунтованість і достовірність висновків і рекомендацій по дисертаційній роботі.

7. Очікувана собівартість 1 т. сухої будівельної суміші з додаванням керамзитового пилу становить 3342,36 грн. Передбачуваний економічний ефект за рік виробництва запропонованої сухої будівельної суміші може скласти понад 1,7 млн. грн. За рахунок зниження кількості портландцементу, зменшуються загальні енерговитрати для виробництва сухої суміші.

# СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Казимагомедов И. Э. Повышение стойкости наливных полов к истиранию / И.Э. Казимагомедов, С. Ю. Шептун // Науковий вісник будівництва, за заг. ред. д-ра техн. наук Д. Ф. Гончаренка. – Харків: ХНУБА, 2015. – С. 69-73.

2. Казимагомедов И. Э. Повышение адгезионной прочности наливных полов / И.Э. Казимагомедов, С. Ю. Шептун // Збірник наукових праць Української державної академії залізничного транспорту, за заг. ред. к.т.н. А. О. Каграманяна. – Харків: УкрДАЗТ,2015. – С. 182-187.

3. Казимагомедов И. Э. Оптимизация составов сухой строительной смеси методом математического планирования эксперимента / И.Э. Казимагомедов, С. Ю. Шептун // Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури. Випуск № 60. – Одесса: изд-во “Оптимум”, 2015. – С. 121-127

4. Шептун С. Ю. Рентгенофазовий аналіз структури цементного каменю / Шептун С. Ю. // Науковий вісник будівництва, за заг. ред. д-ра техн. наук Д. Ф. Гончаренка. – Харків: ХНУБА, 2016. – С. 69-73.

5. Казимагомедов И. Э. Водопоглощение и морозостойкость цементного камня на основе сухих строительных смесей / И.Э. Казимагомедов, С. Ю. Шептун // Збірник наукових праць: галузеве машинобудування, будівництво. Випуск 3(45). – Полтава: ПолтНТУ 2015. – С. 234-239.

6. Казимагомедов И. Э. Влияние микронаполнителей на усадочные деформации растворов для наливных полов / И.Э. Казимагомедов, С. Ю. Шептун // Збірник наукових праць Української державного університету залізничного транспорту. – Харків: УкрДУЗТ,2016. – с. 57-63.

7. Патент України на винахід UA № 113081 C2, МПК C04B 28/04 (2006.1), C04B 14/06 (2006.1), C04B 18/04 (2006.01), C04B 18/06 (2006.01), C04B 18/16 (2006.01), C04B 111/60 (2006.01). Суха будівельна суміш для улаштування підлоги / І. Е. Казімагомедов, С. Ю. Шептун, М. Є. Ісмаїлова; Заявка подана 14.10.2014; Дата, з якої є чинними права на винахід 12.12.16.

8. Большаков Э. Л. Сухие смеси для отделочных работ [Текст] / Э. Л. Большаков // Строительные материалы. - №7. – 1997. – с. 8-9.

9. Гонтарь, Ю.В. Модифицированные сухие смеси для отделочных работ [Текст] / Ю.В. Гонтарь, А.И. Чалова. Строительные материалы. – М.: 2001. № 4. – С. 8-10.

10. Демьянова, В. С. Высокоэффективные сухие смеси различного ассортимента и назначения [Текст] / В. С. Демьянова, В. И. Калашников, Н. М. Дубошина – Строительные материалы и изделия: Материалы XXIX науч.-техн. конф. – 1997. – Ч. 2. – С. 30.

11. Бирюков, В. С Минеральные ресурсы России. Выпуск 1. Наиболее дефицитные виды минерального сырья (сера, калийные соли, каменная соль, фосфаты, плавиковый шпат, барит, бентонит, каолин) [Текст] / Бирюков В. С., Боков В. Г., Габак Н. Ф. – М.: ВИЭМС, 1994. – 143 с.

12. Дергунов С. А. Сухие строительные смеси (состав, технология, свойства): учебное пособие [Текст] / С. А. Дергунов, С. А Орехов; Оренбургский гос. ун-т. – Оренбург: ОГУ, 2012. – 106 с.

13. Карапузов Е. К. Сухие строительные смеси [Текст] / Е. К. Карапузов, Г. Лутц, Х. Герольд // – К.: “ Техника”, 2000. – 226 с.

14. Козлов В. В. Сухие строительные смеси [Текст] / В. В. Козлов. – М.: Издательство АСВ, 2000. – 97 с.

15.Композиционные строительные материалы и конструкции пониженной материалоемкости [Текст]: монография / В.И. Соломатов, В.Н. Выровой, В.С. Дорофеев, А.В. Сиренко. – К.: Будивэльнык, 1991. - 145 с.

16. Шпынова Л. Г. Физико-химические основы формирования структуры цементного камня [Текст] /Л. Г. Шпынова. - Львов.: Наукова думка, 1981. – 105с.

17. Рунова Р. Ф. Использование промышленных отходов в производстве сухих строительных смесей: возможности и проблемы [Текст] / Р. Ф. Рунова // Сб.докл. конф. "Современные технологии сухих строительных смесей.". – К.:Основа, 2004. – С. 72–79.

18. Ramachandran V. S. Adsorption and hydration behavior of tricalcium aluminate-water and tricalcium aluminate – qypsum-water systems in the presence of superplasticirers [Text] / V. S. Ramachandran // J.Am Concr. Inst. – 1983. – 80 – P. 235 – 241.

19. Дворкин Л. И. Эффект активных наполнителей в пластифицированных цементных бетонах [Текст] / Дворкин Л. И. // Изв. вузов. Строительство и архитектура. – 1988. –N9, – С. 53–57.

20. Сычев М. М. Перспективы повышения прочности цементного камня [Текст] / Сычев М. М. // Цемент. – 1987, №9. – С. 17-19.

21. Гармаш Г. О. Модифицированные сухие строительные смеси [Текст]: автореф. дис. … Канд. техн. наук: [спец.] 05.23.05 “Строительные материалы и изделия” / Гершман Галина Олеговна; Восточ.-сиб. гос. технол. ун-т. – Улан-Удэ, 2000. – 19с.

22. Барабанщиков Ю. Г. Строительные материалы и изделия [Текст] / Ю. Г. Барабанщиков. – М.: Издательский центр “Академия”, 2008. – 368 с.

23. Ольгинский А. Г. К эколого-экономическому анализу утилизации некоторых видов побочных продуктов промышленности [Текст] / А. Г. Ольгинский, Е. В. Крайнюк // Коммун. хоз-во городов. Сер. Экон. науки. - 2001. - Вып. 31. - С. 180-183.

24. Горчаков Г.И. Структура и морозостойкость гидротехнического бетона с добавкой золы-уноса ТЭС [Текст] / Г. И. Горчаков, А. Б. Набоков, С. Ф. Притула // Материалы конф. и совещаний по гидротехнике.- Л.: Энергия. 1978.- вып. 118.- с. 80 - 85.

25. Макаревич М. С. Сухие строительные смеси для штукатурных работ с тонкодисперсными минеральными добавками [Текст]: автореф. дис. … Канд. техн. наук: [спец.] 05.23.05 “Строительные материалы и изделия”/ Макаревич Марина Сергеевна; Томск. гос. архит.-строит. ун-т. – Томск, 2005. – 20с. .: ил., - Библиогр.: с 19.

26. Рунова Р. Ф. Технологія модифікованих будівельних розчинів [Текст] / Р. Ф. Рунова, Ю. Л. Носовський . – К: Видавництво КНУБіА, 2007. – 256 с.

27. Дружинкин С. В. Сухие строительные смеси на основе цеолитсодержащих пород [Текст]: автореф. дис. … Канд. техн. наук: [спец.] 05.23.05 “Строительные материалы и изделия” / Дружинкин Сергей Валентинович; Сибир. фед. ун-т. – Красноярск, 2010. – 24с.

28. Кашибадзе Н. В. Сухие строительные смеси с использованием сталеплавильных шлаков [Текст]: автореф. дис. … Канд. техн. наук: [спец.] 05.23.05 “Строительные материалы и изделия” / Кашибадзе Николай Валериевич; Белгор. гос. технолог. ун-т. им. В.Г. Шухова. – Белгород, 2009. – 21с.

29. Yang Hua-Quan. Research on the volume stability of ternery cementitius systems incorporating Fly ash and Slag Powder [Text]/ Yang Hua-Quan, Zhou Shi-Hua, Dong Yun // Key Eng. Mater. – 2009-№ 405-406.- С. 256-261.

30. Риженко І. М. Ефективні цементно-зольні сухі будівельні суміші для мурувальних розчинів [Текст]: автореф. дис. … Канд. техн. наук: [спец.] 05.23.05 “ Будівельні матеріали і вироби ”/ Риженко Ігор Миколайович; Вінниц. нац. техн. ун-т. – Вінниця, 2009. – 20 с.

31. Petrie, E.M., Effect of Surfactant on the Viscosity of Portland Cement Water Dispersions [Text]. Ind. Eng. Chem. - 1976. - p. 242-249.

32. Матвеенко О. И. Цементные системы с добавкой экологически чистых модификаторов [Текст]: автореф. дис. … Канд. техн. наук: [спец.] 05.23.05 “Строительные материалы и изделия” / Матвеенко Ольга Ивановна; Белгород. гос. технол. акад. строит. материалов. – Белгород, 1999. – 21с.

33. Герасимов А. В. Строительные смеси на основе продуктов утилизируемого керамзитобетона [Текст]: автореф. дис. … Канд. техн. наук: [спец.] 05.23.05 “Строительные материалы и изделия” / Герасимов Алексей Викторович; Томск. гос. арх-строит. ун-т. – Томск 2002. – 19с.

34. Успанова А.С. Строительные штукатурные растворы на некондиционных мелких песках и техногенном сырье [Текст]: автореф. дис. … Канд. техн. наук: [спец.] 05.23.05 “Строительные материалы и изделия” / Успанова Асет Супьянова; Сев.-кавк. горно-металлургический институт “Государственный технологический университет”. – Махачкала, 2012. – 20с.

35. Чорна І.В. Композиційні в’яжучі, бетони і розчини з використанням пилу-виносу клінкеровипалювальних печей [Текст]: автореф. дис. … Канд. техн. наук: [спец.] 05.23.05 “Будівельні матеріали і вироби” / Чорна Ірина Василівна; Нац. ун-т “Львів. політехніка”. – Львів, 2013. – 19с.

36. Болдырев А.А. Разработка сухих смесей растворов, клеев с учетом особенностей минеральных наполнителей и цементов Мордовии [Текст]: автореф. дис. … Канд. техн. наук: [спец.] 05.23.05 “Строительные материалы и изделия” / Болдырев Александр Александрович; Пенз. гос. ун-т. арх. и стр-ва. – Пенза, 2005. – 15с.

37. Мироненко А.П. Цементно-пісчано-каолінові розчини для опоряджування фасадів будинків [Текст]: автореф. дис. … Канд. техн. наук: [спец.] 05.23.05 “Будівельні матеріали і вироби” / Мироненко Анатолій Панасович; Київ. інж. – буд. ін-т. – Київ, 1993. – 16с.

38. Гончарова М.А. Композиционные строительные материалы на основе отходов металлургического производства [Текст]: автореф. дис. … Канд. техн. наук: [спец.] 05.23.05 “Строительные материалы и изделия” / Гончарова Маргарита Александровна; Лип. гос. тех. ун-т. – Липецк 2000. – 20с.

39. Бабков В. В. Аспекты формирования высокопрочных и долговечных цементных связок в технологии бетонов [Текст] / В. В. Бабков, И. Ш. Каримов, П. Г. Комохов // Изв. вузов. Строительство. – 1996. - № 4. – С. 41.

40. Каприлов С. С. Общие закономерности формирования структуры цементного камня и бетона с добавкой ультрадисперсных материалов / С. С. Каприлов // Бетон и железобетон. – 1995. - № 6. – С. 16-20.

41. Букин И.В. Комплексная гидрофобизирующая добавка и модифицированные штукатурные растворы на ее основе [Текст]: автореф. дис. …канд. техн. наук: [спец.] 05.23.05 “Строительные материалы и изделия” / Букин Илья Владимирович; Юж-Урал. гос. ун-т. – Челябинск, 2008. – 26с.

42. Касаткина А.В. Разработка добавок проникающего и активирующего действия для цементсодержащих ремонтных смесей[Текст]: автореф. дис. …

Канд. техн. наук: [спец.] 05.23.05 “Строительные материалы и изделия” / Касаткина Анна Владимировна; ФГБОУ ВПО «Санкт-Петер. гос. арх-строит. ун-т». – Санкт-Петербург, 2013. – 23с.

43. Бондаренко А. И. Сухие строительные смеси для самовыравнивающихся полов на основе композиционного вяжущего [Текст]: автореф. дис. … Канд. техн. наук: [спец.] 05.23.05 “Строительные материалы и изделия” / Бондаренко Александра Игоревна; Белгород. гос. технол. ун-т им. В.Г. Шухова. – Белгород, 2012. – 24с.

44. Аубакирова Б. М. Технология и свойства эффективных модифицированных сухих строительных смесей [Текст]: автореф. дис. … Канд. техн. наук: [спец.] 05.23.05 “Строительные материалы и изделия” / Аубакирова Бакыт Майнышева; Науч-исследоват. и проект. ин-т строит. мат-лов [ТОО НИИСТРОМПРОЕКТ]”. – Алматы, 2010. – 25с.

45. Темников Ю.Н. Цветные сухие строительные смеси для декорирования и отделки улучшенного качества [Текст]: автореф. дис. … Канд. техн. наук: [спец.] 05.23.05 “Строительные материалы и изделия” / Темников Юрий Николаевич; Петер. гос. ун-т путей сообщения. – Санкт-Петербург, 2005. – 24с.

46. Мошковская С. В. Разработка составов сухих строительных смесей гидроизоляционного назначения [Текст]: автореф. дис. … Канд. техн. наук: [спец.] 05.23.05 “Строительные материалы и изделия” / Мошковская Светлана Владимировна; Рос. хим.-технолог. ун-т им. Д. И. Менделеева. – Москва, 2008. – 19с.

47. Акчурин Т. К. Исследование влияния добавок фурфурола на физико-технические свойства цементных растворов и бетонов [Текст]: автореф. дис. … Канд. техн. наук: [спец.] 05.23.05 “Строительные материалы и изделия” / Акчурин Талгать Кадимович; Саратов. политехн. ин-т. – Са-ратов, 1976. – 15с.

48. Несведов Ю. А. Улучшение технологических свойств строительных растворов на основе лигносульфатов [Текст]: автореф. дис. … Канд. техн. наук: [спец.] 05.23.05 “Строительные материалы и изделия” / Несведов Юрий Алексеевич; Киев. инж-строит. ин-т. – Киев, 1985. – 20с.

49. Піщева Т. І. Оптимізація реологічних та експлуатаційних властивостей спеціальних штукатурних розчинів із сухих сумішей [Текст]: автореф. дис. … Канд. техн. наук: [спец.] 05.23.05 “Будівельні матеріали і вироби” / Піщева Тетяна Іванівна; Одес. держ. акад. буд-ва і архіт. – Одеса, 2002. – 17с.

50. Бондаренко Д. О. Суха будівельна суміш для отримання теплоі-золяційних матеріалів зниженої паропроникності [Текст]: автореф. дис. … Канд. техн. наук: [спец.] 05.23.05 “Будівельні матеріали і вироби” / Бондаренко Дмитро Олександрович; Укр. держ. акад. залізн. трансп. – Харків, 2010. – 20с.

51. Попов О. О. Оптимізація властивостей цементних композитів з полімерною фіброю для ремонтних робіт [Текст]: автореф. дис. … Канд. техн. наук: [спец.] 05.23.05 “Будівельні матеріали і вироби” / Попов Олег Олександрович; Одес. держ. акад. буд-ва і архіт. – Одеса, 2000. – 19с.

52. Самойлов А. А. Цементные сухие строительные смеси для тонко-слойных покрытий с заданной ранней прочностью [Текст]: автореф. дис. … Канд. техн. наук: [спец.] 05.23.05 “Строительные материалы и изде-лия”/ Самойлов Александр Александрович; Санкт-Петерб. гос. арх-строит. унив. – Саанкт-Петербург, 2007. – 19с.

53. Корнеев К.А. Оптимизация составов композиционных смесей на основе местных песков и техногенного сырья [Текст]: автореф. дис. … Канд. техн. наук: [спец.] 05.23.05 “Строительные материалы и изделия ”/ Корнеев Константин Александрович; Волгогр. гос. арх-строит. ун-т. – Волгоград, 2012. – 18с.

54. Spencer A.J.M. Deformations of fibre-reinforced materials / A.J.M. Spencer // Oxford University Press. – Oxford, 1972.

55. Баженов Ю. М. Технология бетона [Текст] / Ю. М. Баженов. – М.: Высшая школа, 1979. – 256 с.

56. Алі М. Н. Салах. Модифіковані сухі будівельні суміші для для зовнішнього облицювання, армовані поліпропіленовими волокнами [Текст]: автореф. дис. … Канд. техн. наук: [спец.] 05.23.05 “Будівельні матеріа-ли і вироби” / Алі М. Н. Салах; Придніпр. держ. акад. буд-ва та архіт. – Дніпропетровськ, 2008. – 19с.

57. Крюковська-Тележенко С. А. Фіброполімерцементні композиції для сухих будівельних сумішей спеціального призначення [Текст]: автореф. дис. … Канд. техн. наук: [спец.] 05.23.05 “Будівельні матеріали і вироби” / Крюковська-Тележенко Світлана Андріївна; Одес. держ. акад. буд-ва та архіт. – Одеса, 2014. – 20с.

58. Попова О. С. Коррозионная стойкость бетонов с добавками водорастворимых смол [Текст] / Попова О. С. // Бетон и железобетон. – 1983. – N8. – С. 17–19.

59. Корнеев К.А. Оптимизация составов композиционных смесей на основе местных песков и техногенного сырья [Текст]: автореф. дис. … Канд. техн. наук: [спец.] 05.23.05 “Строительные материалы и изделия ”/ Корнеев Константин Александрович; Волгогр. гос. арх-строит. ун-т. – Волгоград, 2012. – 18с. .: ил., - Библиогр.: с 16-17.

60. Смирнов М. А. Сухие общестроительные смеси с улучшенными эксплуатационными свойствами [Текст]: автореф. дис. … Канд. техн. наук: [спец.] 05.23.05 “Строительные материалы и изделия” / Смирнов Матвей Александрович; Воронеж. гос. арх-строит. унив. – Воронеж, 2006. – 20 с.

61. Піпа В.В. Оздоблювальні модифіковані будівельні розчини на основі білого портландцементу [Текст]: автореф. дис. … Канд. техн. наук: [спец.] 05.23.05 “Будівельні матеріали і вироби ” / Піпа Володимир Вікторович; Держ. вищий навч. закл. “Придніпр. держ. акад. буд-ва та архіт.”. – Дніпропетровськ, 2010. – 20с.

62. Дрималик А.С. Безгіпсові портландцементи з органомінеральними додатками для сухих будівельних сумішей [Текст]: автореф. дис. … Канд. техн. наук: [спец.] 05.23.05 “Будівельні матеріали і вироби ” / Дрималик Андрій Степанович; Нац. ун-т “Львів. політехніка”. – Львів, 2005. – 20с.

63. Даминова А. М. Управление структурой и морозостойкостью растворов из сухих монтажных смесей с гранулированной воздухововлекающей добавкой

[Текст]: автореф. дис. … Канд. техн. наук: [спец.] 05.23.05 “Строительные материалы и изделия” / Дамидова Анастасия Михайловна; Томск. гос. арх-строит. ун-т. – Томск 2009.

64. Бобрышев А.А. Отделочные клеевые растворы на основе сухих смесей с использованием комплексных порошковых полимерных добавок [Текст]: автореф. дис. … Канд. техн. наук: [спец.] 05.23.05 “Строительные материалы и изделия”/ Бобрышев Александр Анатольевич; Пенз. гос. ун-т. арх. и стр-ва. – Пенза, 2003. – 19с.

65. Ohama Y. Development of concrete - polymer materials in Japan [Text] / Ohama Y. // Proceedings of the Second international congress on polymers in concrete. – Austin, 1978. – P 128 – 135.

66. Давыдов С. С. Сталеполимербетонные строительные конструкции [Текст] / С. С. Давыдов, М. М. Иванов. – М.: Стройиздат, 1972. – 280 с.

67. Великанова И.С. Отделочные составы на основе сухих смесей с использованием местных материалов [Текст]: автореф. дис. … Канд. техн. наук: [спец.] 05.23.05 “Строительные материалы и изделия” / Великанова Ирина Сергеевна; Пенз. гос. ун-т. арх. и стр-ва. – Пенза, 2005. – 19с.

68. Кіракевич І.І. Суперпластифіковані цементуючі системи для самоущільнювальних бетонів з швидким наростанням міцності [Текст]: автореф. дис. … Канд. техн. наук: [спец.] 05.23.05 “Будівельні матеріали і вироби”/ Кіракевич Ірина Ільківна; Нац. ун-т “Львів. політехніка”. – Львів, 2012. – 20с.

69. Саламаха Л. В. Сухі будівельні суміші з базальтовими волокнами для влаштування елементів підлоги [Текст]: автореф. дис. … Канд. техн. наук: [спец.] 05.23.05 “Будівельні матеріали і вироби” / Саламаха Ліна Вікторівна; Держ. вищ. навч. закл. “Придніпр. держ. акад. буд-ва та архіт.”. – Вінниця, 2011. – 19с.

70. Почупайло Т. В. Повышение теплозвукоизоляционных и прочностных свойств перлитовых штукатурных составов введением неорганических волокон[Текст]: автореф. дис. … Канд. техн. наук: [спец.] 05.23.05 “Строительные материалы и изделия”/ Почупайло Татьяна Васильевна; Днепропетр. инж.-строит. ин-т. – Днепропетровск, 1983. – 23с.

71. Чебыкин А. А. Исследование защитно-декоративных покрытий фасадов крупнопанельных зданий в условиях сухого и жаркого климата[Текст]: автореф. дис. … Канд. техн. наук: [спец.] 05.23.05 “Строительные ма-териалы и изделия ”/ Чебыкин А. А.; Ташк. политехн. инт. – Таш-кент, 1972. – 29с.

72. Рояк С.М., Рояк Г.С. Специальные цементы [Текст]: строительные матлы / Г. С. Рояк, С. М. Рояк. - М.: Стройиздат, 1993. - 416 с.

73. Изотов В.С., Кириленко О.Б. Оптимизация состава смешанного вяжущего и особенности процессов его твердения [Текст] / В. С. Изотов, О. Б. Киреленко // М.: Цемент и его применение. - 2001. -№6. - С. 25-26.

74. Колбасов В.М., Леонов И.И., Сулименко Л.М. Технология вяжущих материалов [Текст] / В. М. Колбасов, И. И. Леонов, Л. М. Сулименко. - М.: Стройиздат, 1987. - 432 с.

75. Батраков В. Г. Оценка ультрадисперсных отходов металлургических производств как добавок в бетон [Текст] / В. Г. Батраков, С. С. Каприелов, Ф. М. Иванов, А. В. Шейнфельд // Бетон и железобетон. – 1990. – №12. – С. 15–18.

76. Суміші будівельні сухі модифіковані. Загальні технічні умови [Текст]: ДСТУ Б В.2.7-126-2011 / Розробники: І. Руденко, П. Айзман [та ін.]. – На заміну ДСТУ П Б В.2.7-126:2006; чин. від 2011 р. - К.: Міністерство регіонального розвитку та будівництва України 2011. – 51 с. – (Національний стандарт України).

77. Медяник Ю. В. Смешанное вяжущее с наполнителем из шлама водоумягчения для сухих штукатурных смесей [Текст]: автореф. дис. … Канд. техн. наук: [спец.] 05.23.05 “Строительные материалы и изделия”/ Медяник Юлия Владиславовна; Казанская гос. Арх.-строит. академия. – Казань, 2003. – 23с.

78. Патент России № 2499777 C2, МПК C04B 28/02, C04B 41/46, C04B 111/72. Сухая строительная смесь. / Дергунов С. А., Орехов С. А., Бреднева М. В., Рубцова В. Н.; Заявлено 05.03.2012; Опубликованный 27.11.2013.

79. Електронний ресурс: http://www.dcc.com.tw/english/

80. Електронний ресурс: https://www.basf.com/de/en.html

81. Електронний ресурс: https://www.akzonobel.com/

82. Будівельні матеріали. Цементи. Методи визначення нормальної густоти, строків тужавлення та рівномірності зміни об’єму [Текст]: ДСТУ Б В.2.7-185:2009 / Розробники: М. Бабіч [та ін.]. – Уведено вперше; чин. від 01.12.2009 р. – К.: Мінрегіонбуд України, 2010. – 12 с. – (Національний стандарт України)

83. Строительные материалы. Цементы. Методы определения прочности при изгибе и сжатие [Текст]: ДСТУ Б В.2.7-187:2009 / Разработчик: М. Бабич [и др.]. – Введен впервые; действует с 01.12.2009 р. – К.: Минрегионстрой Украины, 2010. – 12 с. – (Национальный стандарт Украины).

84. Будівельні матеріали. Цементи. Методи визначення тонени помолу [Текст]: ДСТУ Б В.2.7-188:2009 / Розробники: М. Бабіч [та ін.]. – Уведено вперше; чин. від 01.12.2009 р. – К.: Мінрегіонбуд України, 2010. – 15 с. – (Національний стандарт України).

85. Будівельні матеріали. Пісок стандартний для випробування цементів. Технічні умови [Текст]: ДСТУ Б В.2.7-189:2009 / Розробники: М. Бабіч [та ін.]. – Уведено вперше; чин. від 01.12.2009 р. – К.: Мінрегіонбуд України, 2010. – 14 с. – (Національний стандарт України).

86. Пісок щільний природний для будівельних матеріалів, виробів, конструкцій і робіт. Технічні умови [Текст]: ДСТУ Б В.2.7-32-95 / Розробник: Науково-дослідний інститут в’яжучих матеріалів ім. В. Д. Глуховського. – На заміну ГОСТ 8736-85; чин. від 31.10.1995 р. – К.: Держкоммістобудування України, 1996. – 34 с. - (Національний стандарт України).

87. Будівельні матеріали. Розчини будівельні. Методи випробувань [Текст]: ДСТУ Б В.2.7-239:2010 / Розробники: А. Бондар, О. Константиновський [та ін.]. – На заміну ГОСТ 5802-86; чин. від 15.11.2010 р. – К.: Мінрегіонбуд України, 2010. – 34 с. – (Національний стандарт України).

88. Будівельні матеріали. Методи визначення водопоглинання, густини і морозостійкості будівельних матеріалів і виробів [Текст]: ДСТУ Б В.2.7-42-97 / Розробник: Технічний комітет із стандартизації “Будівельні матеріали”. – На заміну ГОСТ 7025-91; чин. від 18.03.1997 р. – К.: Держкоммістобудування України, 1997. – 21 с. - (Державний стандарт України).

89. Будівельні матеріали. Бетони. Методи визначення деформацій усадки та повзучості [Текст]: ДСТУ Б В.2.7-216:2009 / Розробники: А. Бамбурда, М. Безбожна. – На заміну ГОСТ 24544-81; чин. від 22.12.2009 р. - К.: Мінрегіонбуд України, 2010. – 41 с. - (Національний стандарт України).

90. Будівельні матеріали. Бетони. Методи визначення стираності [Текст]: ДСТУ Б В.2.7-212:2009 / Розробники: Т. Мірошник, Д. Іонов. – На заміну ГОСТ 13087-81; чин. від 22.12.2009 р. - К.: Мінрегіонбуд України, 2010. – 21 с. – (Національний стандарт України).

91. Будівельні матеріали. Бетони. Методи визначення за контрольними зразками [Текст]: ДСТУ Б В.2.7-214:2009 / Розробники: А. Бамбура, А. Гурківський. – На заміну ГОСТ 10180-90; чин. від 22.12.2009 р. – К.: Мінрегіонбуд України, 2010. – 25 с. – (Національний стандарт України).

92. Воробьев В. А. Лабораторный практикум по общему курсу строительных материалов: Для инж.-строит. вузов [Текст] / В. А. Воробьев // 3-е, перераб. и доп. - М.– Высш.шк., 1972. - 263 с.

93. Горшков В. С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ [Текст] / В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев – М.: Высшая школа, 1981. –336 с.

94. Бум Т.С. Современные методы исследования строительных материалов [Текст] / Бум Т.С., Виноградов Б.Н и др. – М.: Госстройиздат, 1962. – 240 с.

95. Миркин Л. Н. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов [Текст] / Л. Н. Миркин – М.: Госиздат физико-математической литературы, 1981. – 864 с.

96. Плугин А.А. Об электроповерхностном потенциале в твердеющих минеральных вяжущих / А.А. Плугин // Вестник НТУ «ХПИ»: Сб. науч. тр. − Харьков: НТУ «ХПИ», 2003. − Вып. 15 (Тематический выпуск «Химия, технология и экология»). − С. 66−74.

97. Плугин А.Н. Электрогетерогенные взаимодействия при твердении цементных в’яжучих. Дис. … докт. хим. наук / А.Н. Плугин. − К.: ИКХХВ, 1989. − 282 с.

98. Вознесенский В. А. Принятие решений по статистическим моделям [Текст] / В. А. Вознесенский, А. Ф. Ковальчук. – М.: Статистика, 1978, - 192 с.

99. Андреева Е. П., Стукалова Н. П., Кешелава Б. Ф. Исследование процессов структурообразования и химического взаимодействия β-двух – и трехкальциевого силикатов при гидратации в воде и растворах хлористого кальция [Текст] / Е. П. Андреева, Н. П. Стукалова, Б. Ф. Кешелава // Гидратация и твердение вяжущих. - Уфа, 1978. - С.268-272.

100. Гегель Ф. Л. Физико-химические основы применения добавок к минеральным вяжущим [Текст] / Ф. Л. Гегель. – Ташкент, 1975. – 200с.

101. Ларионова З. М., Никитина Л. В. Фазовый состав, микроструктура и прочность цементного камня и бетона [Текст] / З. М. Ларинова, Л. В. Никитина. – М.: Наука, 1977. 262 с.

102. Мчедлов-Петросян О. П. Химия неорганических строительных материалов[Текст] / О. П. Мчедлов-Петросянр – М.: Наука, 1971. – 112 с.

103. Ратинов В. Б., Иванов Ф. М. Химия в строительстве [Текст] / В. Б. Ратинов, Ф. М. Иванова – М.: Наука, 1969. – 218 с.

104. Хигерович М.И., Байер В.Е. Гидрофобно-пластифицирующие добавки для цементов, растворов и бетонов [Текст] / М. И. Хигерович, В. Е. Байер – М.: Стройиздат, 1979. - 126 с.

105. Пауэрс Т. Физическая структура портландцементного теста -// М.: Химия цементов, 1969. – С. 300-319.

106. Шейкин А. Е., Чеховский Ю. В., Бруссер М. И. Структура и свойства цементных бетонов. – М.: Наука, 1979. – 244 с.

107. Берлин Л. Е., Бутт Ю. М., Колбасов В. М. К вопросам о кинетики формирования структурной пористости цементного камня [Текст] / Л. Е. Берлин, Ю. М. Бутт, В. М. Колбасов; Тр. Моск. хим.технол. ин-та им. Д. И. Мендилеева. – М.,1967. – Вып. 55. – С. 27-232.

108. Имашев М. К. Бутт Ю. М. Колбасов В. М. К вопросу о формировании структуры и прочности цементного камня в условиях ускоренной тепловой обработки [Текст] / М. К. Имашев В. М. Колбасов, Ю. М. Бутт; Тр. Моск. хим.технол. ин-та им. Д. И. Мендилеева. – М., 1964. – Вып. 45. – С. 34-37.

109. Шейкин А. Е. Структура, прочность и трещиностойкость цементного камня [Текст] / А. Е. Шейкин. – М.: Стройиздат, 1974. – 191 с.

110. Шуров А. Ф. Физические модели ранних стадий твердения вяжущих веществ [Текст]: А. Ф. Шуров, М. А. Сорочкин, Т. А. Ершов; 6-й Международный конгресс по химии цемента: в 3 т. – М.: Стройиздат, 1976. –Т. II, кн. I. – С. 76-80.

111. Лесовик В. С. Управление структурообразованием строительных композитов: монография [Текст] / В. С. Лесовик, И. Л. Чулкова. – Омск: СибАДИ, 2011. – 459 с.

112. Тейлор Х. Химия цемента [Текст]; пер. с англ / Х. Тейлор - М.: Мир, 1996 – 560 с.

113. Шмитько Е. И., Крылова А. В., Шаталова В. В. и др. Химия цемента и вяжущих веществ [Текст] / Е. И. Шмитько, А. В. Крылова, В. В. Шаталова; Воронеж. гос. арх.-строит. ун-т. – Воронеж, 2005. - 164 с.

114. Волженский, А.В. Минеральные вяжущие вещества [Текст] / А. В. Волженский. - М.: Наука, 1986. - 461 с.

115. Журавлев, В.Ф. Химия вяжущих веществ [Текст] / В.Ф.Журавлев. - М.: Наука, 1951. - 220 с.

116. Кузнецова, Т.В. Физическая химия вяжущих веществ [Текст] / Т. В. Кузнецова, И. В. Кудряшов., В. В. Тимашев. - М.: Наука, 1989. - 382 с.

117. Белов Н.В. Кристаллохимия силикатов с крупными катионами [Текст] / Н.В.Белов. - М.: Наука, 1961.- 68 с.

118. Ли Ф. М. Химия цемента и бетона [Текст]; пер. с англ: Левман Б. С. / Ф. М. Ли. – М.: Госстройиздат, 1961. – 647 с.

119. Roy D. Effect of Admixtures upon Electrokinetie phenomena durinq hydration of C3S. C3A and port - land cement [Text] / Roy D, Daimon M. // 7th intern Congr. Chem. Cements. – Paris. – vol II, – 1980. – P 242 – 246.

120. Бутт, Ю.М. Химическая технология вяжущих материалов [Текст]: / Ю. М.Бутт, М. М.Сычев, В. В.Тимашев. - М., 1980. - 472 с.

121. Андреева Н. А. Химия цемента и вяжущих веществ: учебное пособие [Текст] / Н. А. Андреева. – Санкт-Петербург, 2011. – 66.

122. Данилов В. В. О механизме гидратации в цементном тесте [Текст] / В. В. Данилов; Международный конгресс по химии цемента. - М., 1976. - С. 73-76.

123. Илюхин В. В. Гидросиликаты кальция, синтез монокристаллов и кристаллохимия [Текст] / В. В. Илюхин. - М. Наука, 1979. - 184 с.

124. Т. В. Мартынова Физическая химия: методическое пособие для студентов специальности “экология” [Текст] / Т. В. Мартынова. – М.: МГТУ “МАМИ”, 2011. – 107 с.

125. Сватовская Л.Б. Активизированное твердение цементов [Текст]: монография / Л. Б. Сватовская, М. М. Сычев. - Л., 1983. - 157 с.

126. Бабушкин В.И. Влияние активных поверхностных центров на прочность свежеотформованных мелкозернистых бетонов / В.И. Бабушкин, А.А. Плугин, Т.А. Костюк, В.А. Матвиенко // Науковий вісник будівництва. − Харків: ХДТУБА, ХОТВ АБУ, 1998. − Вип. 5. − С. 85-88.

127. Плугин А.Н. Основы теории твердения, прочности, разрушения и долговечности портландцемента, бетона и конструкций из них: Монография в 3-х тт. Т.1. Коллоидная химия и физико-химическая механика цементных бетонов / А.Н. Плугин, А.А. Плугин, Л.В. Трикоз, А.С. Кагановский, Ал.А. Плугин // К.: Наукова думка, 2011.- 336 с.

128. Патент России № 2499777 C2, МПК C04B 28/02, C04B 41/46, C04B 111/72. Сухая строительная смесь. / Дергунов С. А., Орехов С. А., Бреднева М. В., Рубцова В. Н.; Заявлено 05.03.2012; Опубликованный 27.11.2013.

129. Дворкін Л. Й. Модифіковані золовмісні сухі будівельні суміші для мурувальних і клейових розчинів [Текст] / Л. Й. Дворкін, О. Л. Дворкін, Ю. В. Гарницький, І. М. Риженко. – Рівне: НУВГП, 2013. – 219 с.

130. Калашников В. И. Методологические и технологические аспекты получения и применения высокодисперсных наполнителей бетонов143. Москвин Н.И. Физико-химические основы процессов склеивания и прилипания [Текст] / В. И. Калашников, В. С. Демьянова // Строительные материалы. – 2004. - №3. – С 5-10.

131. Ларинова З. М. Формирование структуры цементного камня и бетона [Текст] / З. М. Ларинова. - М.: Стройиздат, 1971. – 161 с.

132. Степаненко В. А., Ярема С. Я., Осташ О. П. Состояние цементного камня [Текст] / В. А. Степаненко, С. Я. Ярема, О. П. Осташ // Физ.-хим. механика материалов, 1987. №6. С. 67-71.

133. Шаталова Т. Б. Методы термического анализа [Текст] / Т. Б. Шаталова, О. А. Шляхтин, Е. Верняева. – М.: МГУ им. Ломоносова, 2011. – 72 с.

134. Van der Marel. Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures [Text] / Van der Marel, Beutelspacher H. – Amsterdam: Elsevier scientific publishing company, 1976. – 396 p.

135. J.A. Gadsden. Infrared spectra of minerals and related inorganic compounds [Text] / J.A. Gadsden. – Butterworths, 1975. - 277 p.

# ДОДАТОК А

## Список публікацій здобувача за темою дисертації

*Публікації у спеціалізованих виданнях України та у виданнях, включених до міжнародних наукометричних баз:*

1. Казимагомедов И. Э. Повышение стойкости наливных полов к истиранию / И.Э. Казимагомедов, С. Ю. Шептун // Науковий вісник будівництва, за заг. ред. д-ра техн. наук Д. Ф. Гончаренка. – Харків: ХНУБА, 2015. – С. 69-73. (*Особистий внесок здобувача:* проведені експериментальні дослідження, проаналізовано їхні результати, запропоновано пояснення впливу мікронаповнювачів на стійкість цементного каменю до стираючих навантажень).

2. Казимагомедов И. Э. Повышение адгезионной прочности наливных полов / И.Э. Казимагомедов, С. Ю. Шептун // Збірник наукових праць Української державної академії залізничного транспорту, за заг. ред. к.т.н. А. О. Каграманяна. – Харків: УкрДАЗТ,2015. – С. 182-187. (*Особистий внесок здобувача:* проведені експериментальні дослідження, проаналізовано їхні результати, запропоновано пояснення впливу мікронаповнювачів на адгезійні властивості цементного каменю з сухої будівельної суміші).

3. Казимагомедов И. Э. Оптимизация составов сухой строительной смеси методом математического планирования эксперимента / И.Э. Казимагомедов, С. Ю. Шептун // Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури. Випуск № 60. – Одесса: изд-во “Оптимум”, 2015. – С. 121-127. (*Особистий внесок здобувача*: проведено оптимізацію складу сухої будівельної суміші шляхом математичного планування. Визначено ефективне співвідношення компонентів суміші.)

4. Казимагомедов И. Э. Водопоглощение и морозостойкость цементного камня на основе сухих строительных смесей / И.Э. Казимагомедов, С. Ю. Шептун // Збірник наукових праць: галузеве машинобудування, будівництво. Випуск 3(45). – Полтава: ПолтНТУ 2015. – С. 234-239. (*Особистий внесок здобувача:* проведені експериментальні дослідження, проаналізовано їхні результати, встановлено основні фактори, що впливають на морозостійкість цементного каменю, виготовленого з різних сухих сумішей).

5. Казимагомедов И. Э. Влияние микронаполнителей на усадочные деформации растворов для наливных полов / И.Э. Казимагомедов, С. Ю. Шептун // Збірник наукових праць Української державного університету залізничного тра-

нспорту. – Харків: УкрДУЗТ,2016. – с. 57-63. (*Особистий внесок здобувача:* проведені експериментальні дослідження, проаналізовано їхні результати, запропоновано пояснення причин різного впливу мікронаповнювачів на усадку цементного каменю).

*Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:*

6. Шептун С. Ю. Сухие строительные смеси повышенного качества [Текст] / Казимагомедов И. Э. Шептун С. Ю. // Наука молодых – интеллектуальный потенциал XXI века: Сборник докладов Международной научно-практической конференции молодых ученых и исследователей “Приоритетные направления науки и техники” – Пенза: ПГУАС, 2014.- С. 100-103. (*Особистий внесок здобувача:* проведені експериментальні дослідження, проаналізовано їхні результати).

7. Шептун С. Ю. Сухие строительные смеси, наполненные шламами мокрых газоочисток производства ферросилиция [Текст] / Казимагомедов И. Э. Шептун С. Ю. // Теория и практика повышения эффективности строительных материалов: материалы IX Международной конференции молодых ученых, под общ. ред. В. И. Калашникова. – Пенза: ПГУАС, 2014. – С. 32-35. (*Особистий внесок здобувача:* проведені експериментальні дослідження, проаналізовано їхні результати).

8. Шептун С. Ю. Физико-химические характеристики сухих самовыравнивающихся строительных смесей для пола [Текст] / С. Ю. Шептун И.Э. Казимагомедов // 69-а науково-технічна конференція Харківського національного університету будівництва та архітектури, 18-20 лютого. - Харків: ХНУБА, 2014. (*Особистий внесок здобувача:* проведені експериментальні дослідження, проаналізовано їхні результати).

9. Шептун С. Ю. Влияние микронаполнителей на адгезионную прочность сухих строительных смесей [Текст] / С. Ю. Шептун И.Э. Казимагомедов // 5-я Международная научно-техническая конференция по строительным материалам, конструкциям и сооружениям “Проблемы надежности и долговечности инженерных сооружений и зданий на железнодорожном транспорте”, 23-24 апреля. – Харьков: УкрГУЖТ, 2015. (*Особистий внесок здобувача:* проведені експериментальні дослідження, проаналізовано їхні результати, запропоновано пояснення впливу мікронаповнювачів на адгезійні властивості цементного каменю з сухої будівельної суміші).

10. Шептун С. Ю. Влияние микронаполнителей на водопоглощение и морозостойкость цементного камня [Текст] / С. Ю. Шептун И.Э. Казимагомедов // 7-а міжнародна наукова конференція “Ресурс і безпека експлуатації конструкцій, будівель та споруд”, 20-21 жовтня. – Харків: ХНУБА, 2015(*Особистий внесок здобувача:* проведені експериментальні дослідження, проаналізовано їхні результати).

11. Шептун С. Ю. Вплив мікронаповнювачів на нормальну гущину та терміни тужавлення цементного тіста [Текст] / С. Ю. Шептун, І. Е. Казімагомедов // Міжнародна науково-практична конференція “Ефективні технологічні рішення у будівництві з використанням бетонів нового покоління”, 28-29 жовтня. – Харків: ХНУБА, 2015. (*Особистий внесок здобувача:* проведені експериментальні дослідження, проаналізовано їхні результати, запропоновано пояснення впливу мікронаповнювачів на нормальну гущину та терміни тужавлення цементного тіста).

12. Шептун С. Ю. Залежність стійкості затверділої сухої суміші до стираючих навантажень від вмісту в ній мікронаповнювачів [Текст] / С. Ю. Шептун, І. Е. Казімагомедов // 71-а науково-технічна конференція Харківського національного університету будівництва та архітектури, 15-17 березня. – Харків: ХНУБА, 2016. (*Особистий внесок здобувача:* проведені експериментальні дослідження, проаналізовано їхні результати, запропоновано пояснення впливу мікронаповнювачів на стійкість цементного каменю до стираючих навантажень).

13. Шептун С. Ю. Рентгенофазовий аналіз структури цементного каменю / Шептун С. Ю. // Науковий вісник будівництва, за заг. ред. д-ра техн. наук Д. Ф. Гончаренка. – Харків: ХНУБА, 2016. – С. 69-73.

14. Шептун С. Ю. Доцільність використання мікронаповнювачів у складах сухих будівельних сумішей / С. Ю. Шептун, І. Е. Казімагомедов // 72-а науково-технічна конференція Харківського національного університету будівництва та архітектури, 14-17 березня. – Харків: ХНУБА, 2017. *(Особистий внесок здобувача:* проведено аналіз доцільності використання мікронаповнювачів у складах сухих будівельних сумішей).

*Патент:*

15. Патент України на винахід UA № 113081 C2, МПК C04B 28/04 (2006.1), C04B 14/06 (2006.1), C04B 18/04 (2006.01), C04B 18/06 (2006.01), C04B 18/16

(2006.01), C04B 111/60 (2006.01). Суха будівельна суміш для улаштування підлоги / І. Е. Казімагомедов, С. Ю. Шептун, М. Є. Ісмаїлова; Заявка подана 14.10.2014; Дата, з якої є чинними права на винахід 12.12.16. *(Особистий внесок здобувача:*патентний пошук, розробка складу, проведеня досліджень, формування висновків).

**Відомості про апробацію результатів дисертації**

1. 69-а науково-технічна конференція Харківського національного університету будівництва та архітектури. м. Харків 18-20 лютого 2014 р. (Особиста участь).

2. IX Международная конференция молодых ученых “Теория и практика повышения эффективности строительных материалов”. г. Пенза. 11 апреля 2014 г. (Заочна участь).

3. Международная научно-практическая конференция молодых ученых и исследователей “Приоритетные направления науки и техники. г. Пенза. 16 ноября 2014 г. (Заочна участь).

4. V Міжнародна науково-технічна конференція по будівельним матеріалам, конструкціям і спорудам “Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд та будівель на залізничному транспорті”. м. Харків, 23-24 квітня 2015 р. (Особиста участь).

5. VII міжнародна наукова конференція “Ресурс і безпека експлуатації конструкцій, будівель та споруд”. м. Харків, 20-21 жовтня 2015 р. (Особиста участь).

6. Міжнародна науково-практична конференція “Ефективні технологічні рішення у будівництві з використанням бетонів нового покоління”. м. Харків, 28-29 жовтня 2015 р. (Особиста участь).

7. 71-а науково-технічна конференція Харківського національного університету будівництва та архітектури. м. Харків, 15-17 березня 2016р. (Особиста участь).

8. 72-а науково-технічна конференція Харківського національного університету будівництва та архітектури. м. Харків, 14-17 березня 2017. (Особиста участь).

# ДОДАТОК Б

УКРАЇНА

# ПАТЕНТ

## НА ВИНАХІД

## № 113081

**СУХА БУДІВЕЛЬНА СУМІШ ДЛЯ УЛАШТУВАННЯ ПІДЛОГИ**

Видано відповідно до Закону України "Про охорону прав на винаходи і корисні моделі".

Зареєстровано в Державному реєстрі патентів України на винаходи **12.12.2016.**

В.о. Голови Державної служби
інтелектуальної власності України А.А.Малиш

Державна служба інтелектуальної власності України
Ідентифікаційний код 37555556
№1

УКРАЇНА (19) UA (11) 113081 (13) C2

(51) МПК
*C04B 28/04* (2006.01)
*C04B 14/06* (2006.01)
*C04B 18/04* (2006.01)
*C04B 18/06* (2006.01)
*C04B 18/16* (2006.01)
*C04B 111/60* (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ УКРАЇНИ

## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки: **a 2014 11194**
(22) Дата подання заявки: **14.10.2014**
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: **12.12.2016**
(41) Публікація відомостей про заявку: **10.04.2015, Бюл.№ 7**
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: **12.12.2016, Бюл.№ 23**

(72) Винахідник(и):
**Казімагомедов Ібрагім Емірчубанович (UA),**
**Шептун Сергій Юрійович (UA),**
**Ісмаїлова Марія Євгенівна (UA)**

(73) Власник(и):
**ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ БУДІВНИЦТВА ТА АРХІТЕКТУРИ,**
вул. Сумська, 40, м. Харків, 61002 (UA)

(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:
UA a201211723 A, 10.04.2014
SU 1525126 A1, 30.11.1989
SU 1490103 A1, 30.06.1989
RU 2499777 C2, 27.11.2013
KR 100668467 B1, 12.01.2007
Медяник Ю.В. смешанное вяжущее с наполнителем из шлама водоумягчения для сухих штукатурных смесей: автореф. дис. … канд. тех. наук: 9.12.2003 / Ю.В. Медяник; Казан. гос. архит.-строит. академ. – К. 2003. – 18 с.

UA 113081 C2

## (54) СУХА БУДІВЕЛЬНА СУМІШ ДЛЯ УЛАШТУВАННЯ ПІДЛОГИ

(57) Реферат:

Винахід належить до галузі будівельних матеріалів, а саме до сухих будівельних сумішей, призначених для укладання наливних підлог. Суха будівельна суміш для улаштування підлоги містить, мас.%: портландцемент ПЦ І - 500Н – 33,00; пісок – 65,00; комплексну добавку, яка в свою чергу складається із пластифікатора Meltlux 2651 F – 0,50, модифікованої целюлози - Bermocoll CCA 425 0,01, редиспергуючого кополімерного порошку - кополімер вінілацетату і етилену DA 1200 - 1,49; шламу водопом'якшення Харківської ТЕЦ - 5, мас.% від цементу - 9,50; шлам від мокрого газоочищення виробництва феросиліцію, мас.% від цементу -20,00; керамзитовий пил, мас.% від цементу – 5,00. Застосування винаходу дозволяє отримати будівельний розчин з високими показниками за міцністю та морозостійкістю, а також стійкий до виникнення висолів.

# ДОДАТОК В

**ЗАТВЕРДЖУЮ:**

Директор ТОВ "Віа-Телос"

_____ Т. В. Губіна

«24» грудня 2015г.

**АКТ**

**про впровадження результатів дисертаційного дослідження**

Цим актом підтверджується, що результати роботи *"Сухі суміші на основі портландцементу та мінеральних добавок для наливних підлог підвищеної зносостійкості",*

(назва роботи)

що виконана в *Харківському національному університеті будівництва та архітектури*

(найменування вищого учбового закладу)

впровадженні *на підприємстві ТОВ "Віа-Телос"*

(найменування підприємства, де виконано впровадження)

1. Вид впроваджених результатів:
*Виробництво сухої будівельної суміші для наливної підлоги*

(вироби, технології)

2. Характеристика маштабів впровадження: *Партія*

(одиничне, партія, масове, серійне)

3.Форма впровадження: *Виріб: Суха будівельна суміш, фасована в мішки по 25 кг.*

4. Новизна результатів науково-дослідних робіт:

*Модифікування вже існуючого складу привело до підвищення міцності наливної підлоги на 47%, подана заявка на патент на винахід*

(якісно нове, модифікація, модернізація старих розробок)

5. Очікуваний економічний ефект: *155630 (сто п'ятдесят п'ять тисяч шістсот тридцять) грн. на 1000 тон.*

(цифрами и прописом)

6. Соціальний та екологічний ефект: *зменшується кількість техногенних відходів, що зберігаються у відвалах, і знижується необхідність будівництва нових відвалів на сільськогосподарських землях.*

**Від ВУЗа**

к.т.н., доц. каф. БМіВ, ХНУБА
_____ І. Е. Казімагомедов

аспірант каф. БМіВ, ХНУБА
_____ С. Ю. Шептун

**Від підприємства**

Начальник виробничої дільниці
_____ А. С. Артюх

Старший бухгалтер
_____ Л. А. Бараннікова

# ДОДАТОК Г

Утверждаю:
Директор ООО "Виа-Телос"
_____ Т. В. Губина
"24" декабря 2015

**АКТ**
**опытно-промышленных испытаний сухих строительных смесей с добавлением микронаполнителей для устройства полов**

Мы, ниже подписавшиеся, представители Харьковского национального университета строительства и архитектуры: к. т. н. доц. каф. СМиИ Казимагомедов И. Э., зав. лаб. каф. СМиИ Коваленко В. Ю., аспирант кафедры СМиИ Шептун С. Ю. и представители ООО "Виа-Телос" директор Губина Т. В., нач. производственного участка Артюх А. С., зав. лаб. Сидак А. С. составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы Шептуна С. Ю. были использованы при получении пяти опытных партий сухих строительных смесей для наливных полов в количестве 250 кг каждая.

Для проведения испытаний использовались материалы: цемент ПЦ 500-Д0-Н Балаклейского цементного завода компании АО «ЕВРОЦЕМЕНТ – УКРАИНА», песок кварцевый Безлюдовского карьера Харьковской области, шлам водоумягчения от Харьковской ТЭЦ – 5, керамзитовая пыль Харьковского керамзитового завода, шлам от мокрых газоочисток производства ферросилиция Стахановского завода ферросплавов. В качестве добавок использовались следующие компоненты: пластификатор Melflux, эфир целлюлоза Bermocoll CCA 425 и редиспергируемый сополимерный порошок в виде сополимера винилацетата и этилена марки DA 1200.

Расход материалов представлен в таблице 1.

Таблица 1

Составы смесей

| Наименование материала | Содержание компонентов | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | I | II | III | IV | V |
| Цемент Пц-500, мас. ч. | 33 | 33 | 33 | 33 | 33 |
| Песок, мас. ч. | 65,0 | 65,0 | 65,0 | 65,0 | 65,0 |
| Пластиф. Melflux, мас. ч. | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| Мод цел Bermocoll, мас. ч. | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 |
| Редиспергир. порошок мас. ч. | 1,49 | 1,49 | 1,49 | 1,49 | 1,49 |
| Шлам 25 лет, в %, от цемента | 15% | 15% | 15% | 15% | 15% |
| Керамзит, в %, от цемента | - | - | - | 5% | 10% |
| Шлам ТЭЦ-5, в %, от цемента | - | 5% | 10% | - | - |
| Вода, В/Ц | 0,5 | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 |

Приготовление смесей производилось на существующей линии предприятия ООО "Виа-Телос", оснащенной основным технологическим оборудованием: электросушилка, центробежный сепаратор, весовой дозатор, лопастной смеситель.

Результаты лабораторных испытаний основных свойств смесей представленны в табл. 2.

Таблица 2

Результаты опытно-промышленных испытаний

| Характеристики | Номер состава | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | I | II | III | IV | V |
| Расплыв конуса, см | 23 | 21 | 20 | 21 | 21 |
| Прочность на изгиб, 3 сут. МПа | 3,7 | 5,7 | 5,6 | 5,7 | 5,7 |
| Прочность на сжат., 3 сут. МПа | 7,9 | 9,8 | 10,5 | 12,2 | 12,0 |
| Прочность на изгиб, 28 сут. МПа | 7,6 | 9,3 | 12,3 | 11,5 | 11,1 |
| Прочность на сжат., 28 сут. МПа | 15,6 | 19,2 | 18,3 | 20,9 | 20,0 |
| Адгезия к основанию, 3 сут. МПа | 0,5 | 0,5 | 0,3 | 0,6 | 0,6 |
| Адгезия к основанию, 28 сут.МПа | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,4 | 1,3 |
| Водопоглощение, в % | 7,0 | 6,9 | 6,7 | 6,5 | 6,1 |
| Истираемомость, г/см$^2$ | 0,60 | 0,62 | 0,63 | 0,49 | 0,49 |

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные промышленные испытания показали техническую возможность получения сухих строительных смесей для устройства наливного пола, обладающих высокими эксплуатационными характеристиками. Полученные сухие строительные смеси можно рекомендовать для выполнения отделочных работ на строительных объектах.

Представители ХНУСА

к.т.н. доц. каф. СМиИ — Казимагомедов И. Э

зав. лаб. каф. СМиИ — Коваленко В. Ю

аспирант кафедры СМиИ — Шептун С. Ю.

Представители ООО “Виа-Телос”

нач. произв. участка — Артюх А. С.

зав. лабораторией — Сидак А. С.