

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

Флейшер Ганна Юріївна



УДК 69:661

**БАГАТОФУНКЦІОНАЛЬНІ АЗОТВМІСНІ ХІМІЧНІ ДОБАВКИ ДЛЯ
ЦЕМЕНТІВ З ПРОДУКТІВ ПЕРЕРОБКИ КОМУНАЛЬНИХ ВІДХОДІВ**

05.17.11 – Технологія тугоплавких неметалічних матеріалів

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Київ-2016

Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі хімічної технології композиційних матеріалів Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут» Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник:

доктор технічних наук, професор
Свідерський Валентин Анатолійович,
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут» МОН України,
завідувач кафедри хімічної технології композиційних матеріалів.

Офіційні опоненти:

доктор технічних наук, професор
Рунова Раїса Федорівна,
Київський національний університет будівництва і архітектури,
професор кафедри технології будівельних конструкцій та виробів, лауреат Державної премії України в галузі науки і техніки;

кандидат технічних наук, доцент
Марків Тарас Євгенович,
Національний університет «Львівська політехніка»,
доцент кафедри будівельного виробництва.

Захист відбудеться «30» червня 2016 р. о «14³⁰» годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.002.24 у Національному технічному університеті України «Київський політехнічний інститут» (03056, м. Київ, проспект Перемоги, 37, корпус 21, ауд. 209).

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут».

Автореферат розісланий « » травня 2016 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради,
кандидат технічних наук, доцент



В.В. Глуховський

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Розвиток будівельної індустрії в останні десятиліття здійснюється під знаком все зростаючих вимог до раціонального і ефективного використання сировинних та енергетичних ресурсів. Серед різноманітних заходів ресурсозбереження, які знайшли широке використання у виробництві цементу та бетону, перше місце належить застосуванню багатофункціональних хімічних добавок. Серед переваг використання добавок найважливішими є економія сировинних матеріалів (переважно цементу) у складі бетонів та суттєве покращення їх фізико-механічних властивостей. Багатьма вченими, серед яких Ратінов В.Б., Рамачандран В.С., Хігерович М.І. та Коллепарді М., були досліджені різноманітні хімічні добавки та розкрито їх вплив на фізико-механічні властивості цементів і бетонів.

Одним з перспективних шляхів являється синтез багатофункціональних хімічних добавок з використанням відходів з різних джерел утворення. В Україні накопичено близько 25 млрд. т промислових і комунальних відходів, а щорічно утворюється 425-450 млн. т., з яких повторно використовуються до 15 %. На сьогоднішній день впроваджено ряд заходів по застосуванню промислових відходів як активних мінеральних добавок, а продуктів переробки комунальних – в якості мономерів та поверхнево-активних речовин у косметичній, лакофарбовій і полімерній промисловостях.

Таким чином, новим напрямком розробки хімічних добавок може стати використання і вдосконалення вже існуючих технологій переробки комунальних відходів з отриманням поверхнево-активних речовин та подальшим їх застосуванням в якості хімічних добавок для цементів і виробів на його основі. В цьому плані перспективним представляється отримання вказаних речовин з таких фракцій комунальних відходів, продукти переробки яких мають у своєму складі сполуки з декількома видами функціональних груп, що обумовлює багатофункціональність хімічної добавки.

Промисловість будівельних матеріалів за рахунок своєї крупнотонажності однозначно може бути резервом по утилізації комунальних відходів у вигляді добавок для цементів, розчинів та бетонів. Синтез хімічних добавок з даного виду відходів дозволить не лише розширити сировинну базу для їх отримання, а й частково вирішити проблему утилізації комунальних відходів та суттєво покращити екологічне становище України.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконувалася на кафедрі хімічної технології композиційних матеріалів Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут» по пріоритетному напрямку «Нові речовини і матеріали» на замовлення Міністерства освіти і науки України в межах держбюджетної науково-дослідної роботи «Вивчити особливості тверднення композиційних цементів з мінеральними добавками різного походження» (номер держреєстрації 0110U007633), а також згідно плану основних напрямків наукової діяльності кафедри.

Мета і задачі дослідження. Мета роботи – виявлення можливостей інтенсифікації процесів тверднення та покращення фізико-механічних властивостей цементів шляхом застосування у складі цементних систем багатофункціональних азотвмісних хімічних добавок, отриманих з продуктів переробки комунальних відходів.

Для досягнення поставленої мети і успішного вирішення комплексної наукової проблеми покращення властивостей цементних систем були поставлені задачі:

- огляд та аналіз існуючих хімічних добавок та виявлення тих класів сполук, які сприяють прояву декількох основних ефектів їх дії у складі цементних систем;
- за даними аналізу обрання такого способу хімічної переробки комунальних відходів, який дозволить отримати хімічні сполуки необхідного класу з потрібним типом функціональних груп;
- дослідження механізму фізико-хімічних процесів гідратації та тверднення цементів в присутності азотвмісних поверхнево-активних речовин;
- оцінка впливу отриманих азотвмісних хімічних добавок на фізико-механічні властивості цементів;
- виявлення факторів, які впливають на прояв основних ефектів дії добавок;
- встановлення критеріїв ефективності та оптимальних дозувань азотвмісних хімічних добавок;
- оцінка технічного та економічного ефектів від застосування добавок;
- розробка технічної документації для промислового випуску пластифікованого цементу з багатофункціональною азотвмісною хімічною добавкою.

Об'єктом дослідження є цемент, модифікований багатофункціональними азотвмісними хімічними добавками, отриманими з продуктів переробки комунальних відходів.

Предметом дослідження є оцінка впливу розроблених багатофункціональних азотвмісних хімічних добавок на фізико-хімічні процеси тверднення цементу, його механічну міцність та експлуатаційні властивості.

Методи дослідження. Вплив хімічних добавок на фізико-механічні властивості цементів досліджувався за показниками нормальної густини і термінів тужавлення цементного тіста та розчинової суміші, рухливості розчинових сумішей, міцності на стиск. Гідрофобні властивості цементів оцінювалися за «пробою на гідрофобність», по ізотермі сорбції вологи та коефіцієнту водопоглинання, по крайовому куту змочування водою. Процеси гідратації та тверднення цементів в присутності хімічних добавок вивчалися за допомогою методу визначення кількості зв'язаної води, дериватографічного та ІЧ-спектроскопічного методів аналізу.

Наукова новизна отриманих результатів полягає у встановленні закономірностей впливу багатофункціональних азотвмісних хімічних добавок, які є продуктами переробки комунальних відходів і складаються переважно з амідів карбонових кислот, на фізико-хімічні процеси тверднення цементів, їх механічну міцність та експлуатаційні властивості.

В дисертації вперше одержані такі нові наукові результати:

1. Теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено можливість отримання багатофункціональних хімічних добавок для цементів з продуктів переробки полімерної (ПЕТ-тара) та харчової жиромісної (відпрацьована соняшникова олія) фракцій комунальних відходів. Підтверджено, що добавки на основі амідів карбонових кислот є прискорювачами тверднення цементних систем 1-го класу за класифікацією Ратінова В.Б. та Розенберг Т.І.

2. Розкриті закономірності впливу багатофункціональних азотвмісних хімічних добавок з амідів карбонових кислот на процеси гідратації та гідролітичної дисоціації клінкерних мінералів та досліджено механізм їх впливу на фізико-хімічні процеси тверднення цементів, який полягає у зменшенні ступеня пересичення порового розчину тверднучого цементу по відношенню до гідроксиду кальцію внаслідок утворення нерозчинних кальцієвих солей карбонових кислот.

3. Встановлені фактори, які впливають на прояв основних ефектів дії добавок, до яких належать мінералогічний склад клінкеру, спосіб введення добавок до цементних систем, а також наявність і вид активних мінеральних добавок у складі цементів.

4. Оцінено вплив хімічних добавок на фізико-механічні властивості цементів, розчинів та бетонів і доведено, що добавки з продуктів переробки комунальних відходів є багатофункціональними, що поєднують дію пластифікаторів, водоредукторів, гідрофобізаторів, інтенсифікаторів помелу, прискорювачів тужавлення і тверднення та добавок, які збільшують міцність.

Практичне значення одержаних результатів. Розроблено ефективні багатофункціональні азотвмісні хімічні добавки з продуктів переробки полімерних і харчових жиромісних фракцій комунальних відходів, застосування яких дозволить зменшити витрату сировинних та енергетичних ресурсів при виробництві цементу і виробів на його основі за рахунок ефекту прискорення тверднення та збільшення експлуатаційної міцності, а також збільшити тривалість їх зберігання і експлуатації за рахунок ефекту гідрофобізації, до того ж частково вирішити проблему утилізації комунальних і промислових відходів в Україні (патенти України на корисну модель № 91226, 97279). Встановлені критерії ефективності та оптимальні дозування хімічних добавок.

Багатофункціональна азотвмісна хімічна добавка для цементів на основі продуктів переробки полімерної фракції комунальних відходів була апробована у випробувальній будівельній лабораторії СФ ТОВ з П «Дікергофф (Україна)», розроблені технічні умови на добавку та тимчасовий технологічний регламент на виробництво пластифікованого цементу з добавкою, погоджені з «Особливим конструкторським бюро «Шторм» та затверджені українською асоціацією підприємств і організацій цементної промисловості «Укрцемент».

Особистий внесок здобувача. В спільних працях автору належить наступне: [1-2] – дослідження впливу хімічних сполук – модифікаторів фізико-механічних властивостей цементів; [3-4] – оцінка методик визначення гідрофобності цементів; [5-13] – дослідження впливу багатофункціональної добавки для цементів на основі

продуктів переробки полімерної фракції комунальних відходів на процеси помелу клінкеру та активних мінеральних добавок, фізико-механічні властивості цементів та розчинів, розробка рекомендацій щодо раціонального застосування добавки; [14-20] – дослідження впливу багатофункціональних хімічних добавок на основі продуктів переробки харчової жировмісної фракції комунальних відходів на фізико-механічні властивості цементів та розчинів, розробка рекомендацій щодо раціонального їх застосування; [21] – теоретичне обґрунтування та експериментальне підтвердження механізму дії багатофункціональних добавок на фізико-хімічні процеси тверднення цементів. Розділи 3-5 дисертаційної роботи виконувалися при науковій консультації к.т.н., доц. В.В. Токарчука.

Апробація результатів дисертації. Матеріали дисертаційної роботи були повідомлені і обговорені на: VII та VIII Міжнародних науково-технічних web-конференціях «Композиційні матеріали» (м. Київ, 2013 та 2014 р.), VI та VII Міжнародних науково-технічних конференціях «Фізико-хімічні проблеми в технології тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів» (м. Дніпропетровськ, 2013 та 2015 р.), IV Міжнародному семінарі-конкурсі молодих вчених та аспірантів, які працюють в області в'язучих речовин, бетонів та сухих сумішей (м. Москва, 2013 р.), V Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (м. Київ, 2014), Міжнародній науковій конференції молодих вчених «Перспективні матеріали в будівництві та техніці» (м. Томськ, 2014 р.), VII Всеукраїнській науковій конференції студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2015» (м. Харків, 2015 р.), Всеукраїнській студентській науковій конференції з міжнародною участю «Наукова Україна» (м. Дніпропетровськ, 2015 р.), Міжнародній міждисциплінарній науковій конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Science and Scientists» (м. Дніпропетровськ, 2015 р.), семінарі «Шляхи ресурсо- та енергозбереження при виробництві в'язучих, бетонів та розчинів» (м. Рівне, 2015 р.), VII Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (м. Дніпропетровськ, 2015 р.).

Публікації. Основні положення та наукові результати опубліковані в 23 наукових працях, з яких 8 опубліковані в провідних фахових виданнях (з них 1 – в іноземному фаховому виданні) та 5 включені до міжнародних наукометричних баз даних Index Copernicus Journals Master List, РИНЦ, BASE, EBSCO, Scopus, 2 патенти України на корисну модель, 13 доповідей та тез доповідей у збірниках матеріалів наукових конференцій.

Структура дисертації. Дисертація включає вступ, 5 розділів, висновки, список використаних джерел, додатки. Загальний обсяг становить 237 сторінок. Обсяг основного тексту становить 152 сторінки. Всього в дисертації 56 таблиць, 30 рисунків, об'єм бібліографії 162 джерела, 5 додатків.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі висвітлено актуальність теми роботи, сформульовано мету та завдання дослідження, визначено об'єкт і предмет дослідження, показана наукова новизна і практична цінність одержаних результатів.

У першому розділі представлено аналіз наукової літератури за темою дисертаційної роботи, наведено огляд сучасних хімічних добавок для цементів, розчинів та бетонів, зокрема їх якісний склад, вплив на фізико-механічні властивості і фізико-хімічні процеси тверднення цементів, виробів на його основі, а також переваги, недоліки та особливості їх застосування. Обґрунтовано необхідність проведення досліджень, спрямованих на розробку і застосування хімічних добавок з продуктів переробки комунальних відходів у складі цементних систем. Наведено теоретичні передумови використання багатофункціональних хімічних добавок з продуктів переробки полімерної та харчової жировмісної фракції комунальних відходів.

У другому розділі дисертаційної роботи охарактеризовані матеріали, що використані в дослідженнях:

- клінкери та бездобавочні цементи різного мінералогічного складу (табл. 1), шлакопортландцементи та розчинові суміші (1:3); для приготування шлакопортландцементу застосовувався доменний гранульований шлак ПАТ «Алчевський металургійний комбінат» (мас. %): SiO_2 – 39,10, Al_2O_3 – 7,10, Fe_2O_3 – 0,34, CaO – 46,70, MgO – 5,30, MnO – 0,16, SO_3 – 1,09;
- добавки прискорювачі тужавлення і тверднення (кальцієві солі органічних і неорганічних кислот, спирти, алканоламіни), товарні суперпластифікатор та гідрофобізатор, багатофункціональні азотвмісні хімічні добавки з продуктів переробки полімерної та харчової жировмісної фракції комунальних відходів.

Таблиця 1 - Мінералогічний склад клінкеру та цементів

Найменування цементу	Мінералогічний склад, мас. %			
	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
Клінкер ПАТ «ВолиньЦемент»	58,62	21,79	7,06	12,53
ПЦ І-500 ВАТ «Івано-Франківськцемент»	64,20	12,88	5,60	14,62
ПЦ ІІ/А-ІІІ-400 ВАТ «Івано-Франківськцемент»	57,44	17,65	6,0	11,89
ПЦ І-500 ВАТ «Миколаївцемент»	64,42	13,33	6,17	14,33
ПЦ ІІ/А-ІІІ-400 ВАТ «Миколаївцемент»	60,14	16,76	6,99	12,33
ПЦ-500 Д-0 ЗАТ «Євроцемент трейд»	64,5	12,4	5,3	15,1

Хімічна добавка ДОР № 1 отримана шляхом лужного гідролізу пакувальної тари з поліетилентерефталату і складається з амідів та амонієвих солей терефталевої кислоти. Добавки Д-148, Д-149-2 та Д є продуктами переробки відпрацьованої соняшникової олії і складаються з: Д-148 – суміші діетаноламиду жирних кислот, солей жирних кислот, діетаноламіну та гліцерину; Д-149-2 та Д – суміші діетаноламиду жирних кислот,

метилового ефіру та солей жирних кислот, діетаноламіну і гліцерину. Добавки отримані в результаті лужного алкоголізу при різних температурах, тривалості процесу та співвідношенні реагуючих мас. В дослідженнях застосовували 50 % водний розчин ДОР № 1, 25 % водні розчини та 50 % розчини на органічному розчиннику добавок Д-148, Д-149-2 та Д.

В розділі наведено основні методи визначення фізико-механічних властивостей цементів і розчинів (гідрофобні та гігроскопічні властивості дисперсних клінкерів і цементів, нормальна густота та терміни тузавлення цементного тіста і розчинової суміші, пластичність розчинової суміші, міцність на стиск малих зразків цементного каменю та розчину) та методи оцінки швидкості гідратації цементів (визначення частки зв'язаної води, ІЧ-спектроскопічний та дериватографічний методи аналізу). Вплив добавок на процеси помелу клінкеру та доменного гранульованого шлаку оцінювався за методиками ситового аналізу та розподілу частинок за розміром.

У третьому розділі досліджено вплив багатofункціональної азотвмісної хімічної добавки ДОР № 1 з продуктів переробки полімерної фракції комунальних відходів на фізико-механічні властивості та фізико-хімічні процеси тверднення цементів.

До основних ефектів дії добавки ДОР № 1 належать інтенсифікація помелу клінкеру, прискорення тузавлення і тверднення цементу та збільшення його механічної міцності. До додаткових ефектів відносяться водоредукуючий ефект та збільшення гігроскопічності дисперсних матеріалів.

Інтенсифікуючий вплив ДОР № 1 оцінювали з використанням клінкеру ПАТ «ВолиньЦемент» та доменного гранульованого шлаку ПАТ «Алчевський металургійний комбінат» (табл. 2, рис. 1). На основі розмелених матеріалів готувалися бездобавочний цемент (95 мас. % модифікованого клінкеру, 5 мас. % гіпсового каменю) та шлакопортландцемент (50 мас. % клінкеру, 50 мас. % модифікованого шлаку, 5 % від маси клінкеру гіпсового каменю).

Таблиця 2 – Фізико-механічні показники цементного тіста та каменю

Вміст ДОР №1, % від маси розмелюваного матеріалу	Залишок матеріалу на ситі № 008 після 2 год помелу, мас. %	Нормальна густина, мас. %	Терміни тужавіння, год-хв		Міцність на стиск, МПа, у віці, діб		
			початок	закінчення	1	3	28
Клінкер, бездобавочний цемент							
0,000	18,1	26,5	1-25	3-10	19,0	30,6	48,8
0,035	7,4	28,5	0-20	2-25	28,0	35,9	63,4
0,055	6,9	28,5	0-20	2-15	25,4	38,5	67,3
0,105	12,9	29,0	0-15	2-25	25,6	36,5	66,4
Доменний шлак, шлакопортландцемент							
0,000	41,7	26,5	0-60	2-20	4,6	16,3	32,3
0,045	38,1	25,0	0-40	2-00	5,5	16,3	32,1
0,065	36,3	24,5	0-45	1-55	6,2	14,8	25,3
0,085	39,9	24,5	0-30	1-40	5,0	14,0	25,1

Оптимальні концентрації ДОР № 1 як інтенсифікатора помелу клінкеру знаходяться в межах 0,055-0,065 мас. %. Показник залишку на ситі № 008 після 2 год помелу у кульовому лабораторному млині зменшився для клінкеру з добавкою на 60-65 %. Менш ефективно, але ДОР № 1 впливає на процеси помелу доменного гранульованого шлаку. За однаковий час помелу ДОР № 1 сприяла зменшенню залишку на ситі шлаку на 4-13 %.

Крім інтенсифікації помелу добавка сприяє збільшенню частки дрібної фракції в клінкері, про що свідчить зсув максимумів диференційних кривих розподілу частинок в область менших величин. Клінкер ПАТ «ВолиньЦемент» характеризується найбільшою часткою фракцій розмірами 4-7 мкм (50,0 %), а помел його з добавкою в кількості 0,025 мас. % призводить до збільшення частки розмірами 2-6 мкм (59,0 %), 0,055 мас. % – частки 1-4 мкм (69,8 %), 0,105 мас. % – частки розмірами 1-3 мкм (67,6 %).

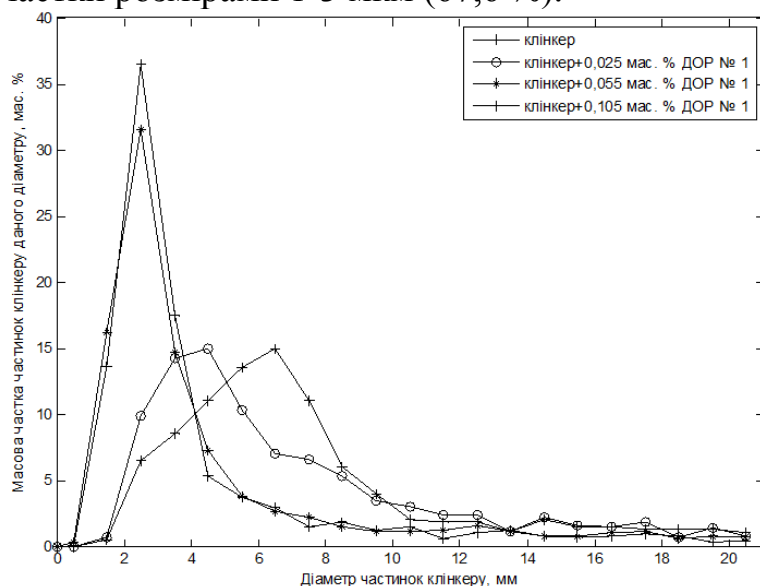


Рисунок 1 – Диференційні криві розподілу частинок клінкеру ПАТ «ВолиньЦемент» за розмірами

цементів після 1 доби тверднення збільшується на 8-34 %.

Таким чином, ДОР № 1 впливає не лише на процеси помелу клінкеру та доменного шлаку, а й на процеси тужавлення і тверднення цементів з вказаних матеріалів, незалежно від того, введена добавка при помелі клінкеру чи шлаку.

Визначення факторів, які впливають на прояв основних ефектів дії ДОР № 1 (прискорення тверднення та збільшення міцності) здійснювалося із застосуванням п'яти товарних цементів різного мінералогічного складу, з яких три – бездобавочні марки 500, два – цементы з доменним гранульованим шлаком марки 400. Зразки-куби з цементних каменів тверднули в умовах стандартних (20 °C) та низьких (6 °C) температур.

Показано, що на прояв основних ефектів дії добавки та їх ступінь впливають мінералогічний склад клінкеру, спосіб введення добавки до складу цементних систем, наявність та вид активних мінеральних добавок. Найкращі результати отримано для товарного бездобавочного цементу марки 500 виробництва ЗАТ

Застосування добавки при всіх концентраціях прискорює терміни тужавлення бездобавочного цементу: початок скорочується в 4,3-5,5 разів, а кінець – в 1,3-1,4 рази. Після 1 доби тверднення міцність бездобавочних цементів з ДОР № 1 більша на 33-47 %, після 3 доби – на 17-25 %, після 28 – на 30-38 %. Нормальна густина шлакопортландцементів з добавкою зменшується на 4-8 %, початок тужавлення скорочується на 16-50 %, а закінчення – на 7-28 %, міцність

«Євроцемент трейд», найгірші – для товарного бездобавочного цементу марки 500 виробництва ВАТ «Миколаївцемент» (табл. 3).

Водопотреба цементного тіста з добавкою для цементу ЗАТ «Євроцемент трейд» зменшується на 0-8 %. Початок тужавлення скорочується в 1,3-3,6 разів, закінчення – в 1,3-2,4 рази. При твердненні в умовах стандартних температур збільшення міцності цементного каменю з добавкою після 1 доби становить 15-39 %, після 3 доби – 7-34 %, після 28 доби – 0-23 %. При твердненні в умовах низьких температур добавка сприяє інтенсифікації тверднення в ранні терміни та збільшенню 28-добової міцності на 18-36 %. Загальна тенденція полягає у прискорення тверднення при збільшенні вмісту добавки.

Таблиця 3 - Фізико-механічні властивості цементів ЗАТ «Євроцемент трейд» та ВАТ «Миколаївцемент» марки 500 з добавкою ДОР № 1

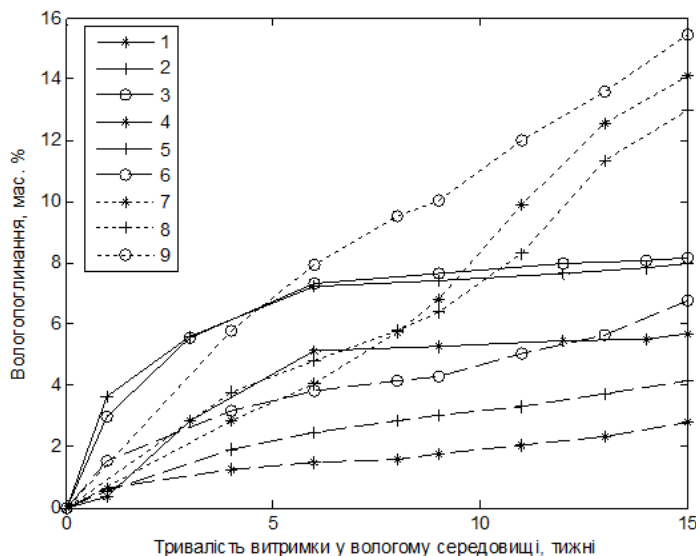
Концентрація ДОР №1, мас. %	Нормальна густина, мас. %	Терміни тужавлення, год-хв		Міцність на стиск, МПа, у віці, діб		
		початок	закінчення	1	3	28
Тверднення цементу ЗАТ «Євроцемент трейд» в умовах стандартних температур						
0,00	27,0	0-40	1-35	18,4	28,3	51,1
0,08	27,0	0-15	1-20	23,7	32,8	60,8
1,60	27,0	0-15	0-40	25,6	37,9	51,4
Тверднення цементу ВАТ «Миколаївцемент» в умовах стандартних температур						
0,0	27,0	0–50	1–45	17,5	33,6	50,8
0,1	27,0	0–55	1–50	18,5	30,1	47,8
0,5	26,5	0–35	1–45	18,8	30,8	45,0
Тверднення цементу ЗАТ «Євроцемент трейд» в умовах низьких температур						
0,00	24,5	0-55	2-10	0,0	0,0	26,0
0,10	25,0	0-40	1-40	0,8	1,6	30,8
1,00	23,5	0-20	1-10	3,5	7,0	32,0
Тверднення цементу ВАТ «Миколаївцемент» в умовах низьких температур						
0,0	27,0	0–55	3–20	12,9	25,0	44,9
0,1	27,0	0–45	2–40	13,3	23,6	53,3
0,5	27,0	0–35	2–35	8,6	11,4	44,0

Відбувається скорочення початкових термінів тужавлення на 18 %, кінцевих термінів – на 20 %, збільшення 28-добової міцності на 18 % (при твердненні в умовах низьких температур) для цементу ВАТ «Миколаївцемент» за оптимальної концентрації порядку 0,1 мас. %. Загальна тенденція полягає у сповільненні тверднення при збільшенні вмісту ДОР № 1.

Узагальнюючи результати дослідження впливу добавки ДОР № 1 на цементі при твердненні в умовах стандартних температур, їх можна розташувати у наступному ряду за зменшенням ступеню прояву основних ефектів дії добавки ДОР № 1: ЗАТ «Євроцемент трейд» М 500 – ВАТ «Івано-Франківськцемент» М 400 – ВАТ «Івано-Франківськцемент» М 500 – ВАТ «Миколаївцемент» М 400 – ВАТ «Миколаївцемент» М 500. В даному ряді у товарних бездобавочних цементів М 500 збільшується вміст трьохкальцієвого алюмінату (5,30, 5,60 та 6,17 мас. %,

відповідно) та зменшується вміст чотирьохкальцієвого алюмофериту (15,10, 14,62 та 14,33 мас. %, відповідно). Виявлено, що для максимальної реалізації ефектів прискорення тужавлення і тверднення та збільшення міцності доцільно застосовувати товарні цементи з вмістом трьохкальцієвого алюмінату не більше 5,7 мас. % та чотирьохкальцієвого алюмофериту не менше 14,5 мас. %. Причому дана закономірність виконується при введенні хімічної добавки до складу товарного цементу. При введенні добавки під час помелу клінкеру основні ефекти значно менше залежать від мінералогічного складу (табл. 2). Також встановлено, що серед цементів одного виробника ефекти прискорення тужавлення і тверднення краще проявляються на цементах з активними мінеральними добавками, гірше на бездобавочних.

Основним недоліком застосування добавки ДОР № 1 при помелі клінкерів та введенні до складу товарних цементів є збільшення гігроскопічності вказаних дисперсних матеріалів (рис. 2).



1 – клінкер ПАТ «ВолиньЦемент»; 2 – клінкер + 0,035 мас. % ДОР № 1; 3 – клінкер + 0,105 мас. %; 4 – цемент ВАТ «Миколаївцемент» М 400; 5 – цемент + 0,1 мас. %; 6 – цемент + 1,5 мас. %; 7 – цемент ВАТ «Миколаївцемент» М 500; 8 – цемент + 0,5 мас. %; 9 – цемент + 1,5 мас. %

Рисунок 2 – Ізотерма сорбції вологи клінкером ПАТ «ВолиньЦемент» та цементами ВАТ «Миколаївцемент» М 400 і М 500

утворенням нерозчинних кальцієвих солей карбонових кислот. Поровий розчин тверднучого цементу є сильно лужним, тому при застосуванні амідів терефталевої кислоти може відбуватися їх гідроліз та зв'язування іонів кальцію у нерозчинні терефталати, що супроводжується зменшенням ступеня пересичення порового розчину і, як наслідок, прискоренням гідролітичної дисоціації клінкерних мінералів.

Величина сорбції вологи у середовищі з 85 % відносною вологістю клінкером ПАТ «ВолиньЦемент» знаходиться в межах 7-8 мас. %, а клінкерів з добавкою збільшується на 23-40 мас. %. За ступенем впливу добавки ДОР № 1 на величину сорбції вологи досліджені товарні цементи можна розташувати в наступний ряд (за зменшенням ступеня впливу): ВАТ «Миколаївцемент» М400 – ЗАТ «Євроцемент Трейд» М 500 – ВАТ «Івано-Франківськцемент» М 500 – ВАТ «Івано-Франківськцемент» М 400 – ВАТ «Миколаївцемент» М 500.

Теоретичною передумовою застосування добавок на основі амідів карбонових кислот у складі цементних систем слугує той факт, що останні у лужному середовищі гідролізують з

Припущений механізм дії добавки підтверджується результатами виконання ІЧ-спектроскопічного методу аналізу. Для аналізу застосовувався цемент М 500 виробництва ВАТ «Івано-Франківськцемент», для якого проявляються основні ефекти дії ДОР № 1 в середньому ступені.

Спектр негідратованого цементу характеризується наявністю, смуг поглинання в області 900 (валентні коливання зв'язку Si-O), 1100 (валентні коливання групи SO_4^{2-}), 530, 590 та 650 (деформаційні коливання кремнекисневих та алюмокисневих тетраедрів та групи SO_4^{2-}), 1450 см^{-1} (портландит, гідросилікати кальцію та вторинний карбонат кальцію).

Після 1 доби тверднення відбувається зсув смуги поглинання 900 см^{-1} в більш довгохвильову область, що свідчить про часткову полімеризацію кремнекисневих тетраедрів з утворенням димерів. В області 870 см^{-1} з'являється смуга поглинання, яка вказує на формування кристалічних гідросилікатів. При цьому вказані смуги у цементу з 0,1 мас. % добавки більш інтенсивні. Така ж закономірність відслідковується після 28 діб тверднення (табл. 4).

Таблиця 4 – Інтерпретація ІЧ-спектрів гідратованих цементів ВАТ «Івано-Франківськцемент»

Вид зв'язку	Гідратований цемент після 1 доби тверднення		Гідратований цемент з 0,1 мас. % ДОР № 1 після 1 доби тверднення			Гідратований цемент після 28 доби тверднення		Гідратований цемент з 0,1 мас. % ДОР № 1 після 28 доби тверднення		
	ν , см^{-1}	I/I ₀ , %	ν , см^{-1}	I/I ₀ , %	зсув смуги, δ , см^{-1}	ν , см^{-1}	I/I ₀ , %	ν , см^{-1}	I/I ₀ , %	зсув смуги, δ , см^{-1}
Si-O st	946	80	946	90	0	967	56	973	66	6
Si-O δ	870	28	870	35	0	870	11	860	15	10
Si-O δ	520	59	506	68	14	-	-	-	-	-
Al-O δ	520	59	506	68	14	-	-	-	-	-
S-O st	1120	37,5	1100	28	10	1100	20	1100	16	4
OH st	3646	22	3640	29,5	6	3650	24	3640	24	10
OH δ	1630	11	1646	12	16	1630	13	1640	13	10
H ₂ O	3450	59	3450	67	0	3440	46	3460	52	20
C=O st	-	-	1750	6	-	-	-	1750	9	-

Смуга з максимумом 3400 см^{-1} ідентифікує молекулярну воду у складі CSH-гелю, а з максимумами $3400\text{-}3600$ і $1630\text{-}1650\text{ см}^{-1}$ – гідроксильні групи у складі кристалічних та аморфних новоутворень, що вказує на наявність CSH-гелю та кристалічних гідросилікатів, етtringіту і гідроалюмінатів у гідратованому цементі. Інтенсивності вказаних смуг у цементу з добавкою як після 1 доби тверднення, так і після 28 більші, що підтверджує прискорення утворення продуктів гідратації, зокрема процесів гелеутворення у присутності хімічної добавки.

Терефталат кальцію, який утворюється під час тверднення цементів з добавкою ДОР № 1 ідентифікується лише за невеликою смугою поглинання в області 1750 см^{-1} , яка відповідає валентним коливанням зв'язків в групі C=O.

Результати ІЧ-спектроскопічного аналізу підтверджуються дослідженням кінетики зв'язування води (табл. 5) та дериватографічним аналізом (рис. 3).

Таблиця 5 – Кінетика зв'язування води при твердненні цементу ВАТ «Івано-Франківськцемент»

Вміст ДОР №1, мас. %	Втрата маси гідратованого цементу в інтервалі 110–250 °С, %, у віці, діб					Втрата маси гідратованого цементу в інтервалі 110– 550 °С, %, у віці, діб					Втрата маси гідратованого цементу в інтервалі 550–1000 °С, %, у віці, діб				
	1	3	7	14	28	1	3	7	14	28	1	3	7	14	28
0,0	3,20	4,84	6,39	6,36	7,61	6,49	9,08	9,64	10,44	12,00	0,99	2,27	3,13	4,08	4,28
0,1	3,79	3,89	6,67	7,48	8,33	6,13	8,07	10,77	11,50	12,89	1,17	2,79	3,69	4,22	4,66
0,5	3,82	3,72	6,83	7,80	8,66	6,36	7,63	10,79	12,30	13,45	1,54	2,84	4,26	4,90	4,92
1,0	3,96	4,07	6,80	8,01	9,12	7,74	7,47	10,34	11,58	13,27	1,93	3,31	4,85	5,02	5,57
1,5	4,47	4,65	5,69	8,27	9,45	7,04	7,26	10,57	11,65	13,58	1,79	3,58	3,91	5,48	5,91

Встановлено, що при збільшенні вмісту добавки ДОР № 1 зростає частка зв'язаної води, яка видаляється в інтервалі температур 110-250 °С. Це свідчить про прискорене утворення цементного гелю, а, отже, про прискорену гідратацію алюмінатних та алюмоферритних мінералів. Збільшення частки води в інтервалі 110-550 °С при підвищенні вмісту ДОР № 1 свідчить про пришвидшене утворення продуктів гідратації, а збільшення кількості зв'язаної води в інтервалі 550-1000 °С – про прискорене утворення кристалічних гідросилікатів.

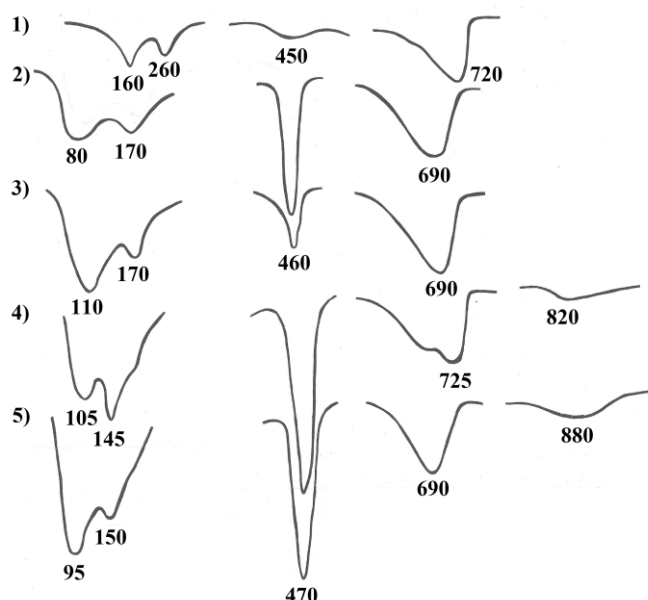


Рисунок 3 – Дериватограма дисперсного та гідратованих цементів: 1 – дисперсний цемент; 2 – контрольний гідратований цемент (1 доба); 3 – гідратований цемент з 0,1 мас. ДОР №1 (1 доба); 4 – контрольний гідратований цемент (28 доба); 5 – гідратований цемент з 0,1 мас. ДОР №1 (28 доба)

На кривій ДТА негідратованого цементу присутні ендоефекти при 160, 260 та 720 °С. Перший відповідає видаленню кристалізаційної води з гіпсового каменю, а при 720 °С – розкладу карбонату кальцію, який утворюється з портландиту при зберіганні цементу.

Втрати при прожарюванні негідратованого цементу становлять 2,1 мас. %, з них 1,2 мас. % відбуваються при розкладанні карбонату, 0,6 мас. % – гіпсу.

Ендоефекти і зменшення маси в температурному інтервалі 80-110 та 150-180 °С вказують на видалення води з цементного гелю, еттрингіту, гіпсового каменю та міжшарової води з кристалічних гідросилікатів. Ендоефект при 445-460 °С свідчить про розклад портландиту, а 690-720 °С – вторинного карбонату кальцію і

кристалічних гідросилікатів, при 820-880 °С відбувається видалення кристалізаційної води та перетворення низькоосновних гідросилікатів у β -воластоніт.

Після 1 доби тверднення втрати при прожарюванні контрольного гідратованого цементу становлять 8,07 %, цементу з 0,1 % ДОР № 1 – 8,97 %. Більша кількість гелевидної фази утворюється під час гідратації цементу з 0,1 мас. % добавки (втрата маси – 2,5 %), менша – в контрольному цементному камені (1,3 %). Зменшення маси контрольного цементу при розкладі гідроксиду кальцію становить 1,2 %, цементу з 0,1 % добавки – 0,7 %. Втрати маси в інтервалі 690-720 °С – 2,6 та 3,0 %, відповідно.

Після 28 діб тверднення зменшення маси гідратованих цементів при прожарюванні рівні 17,8 і 19,8 % для контрольного цементу та цементу з 0,1 мас. % ДОР № 1. Втрати маси при розкладі портландиту становлять 3,4 та 2,4 мас. %, відповідно. Збільшення кількості хімічної добавки посилює ендотермічний ефект та втрати маси (1,2 та 1,5 мас. %, відповідно) гідратованими цementsами при 820-880 °С.

Таким чином, механізм дії добавки ДОР № 1 полягає у зв'язування іонів кальцію у нерозчинні терефталати, що зменшує пересичення порового розчину іонами кальцію, порушує динамічну рівновагу в цементній системі і призводить до прискорення гідролітичної дисоціації всіх клінкерних мінералів. Утворення терефталату підтверджено наявністю валентних коливань карбоксильної групи C=O (ІЧ-спектроскопічний аналіз) та зменшенням втрат маси при розкладі портландиту (дериватографічний аналіз). Збільшення інтенсивностей смуг поглинання ОН-групи та молекул H₂O на ІЧ-спектрах підтверджує загальне прискорення реакцій гідратації клінкерних мінералів в присутності хімічної добавки; збільшення швидкості гідратації силікатних мінералів підтверджується даними ІЧ-спектроскопічного аналізу, а алюмінатних та алюмоферитних – дослідженням кінетики зв'язування води та дериватографічним методом. Крім того, останні два методи вказують на пришвидшення перетворення високоосновних гідросилікатів у низькоосновні.

У четвертому розділі наведено результати дослідження впливу багатофункціональних добавок з продуктів переробки відпрацьованої соняшникової олії на фізико-механічні властивості цементів та розчинів.

Основними ефектами дії добавок є пластифікуючий-водоредукуючий та гідрофобізуючий. До додаткових ефектів відносяться прискорення тверднення та збільшення експлуатаційної міцності.

Найефективнішою виявилася Д-148 (табл. 6). Добавки Д-149-2 та Д вже при мінімальних концентраціях призводять до гальмування тужавлення і тверднення цементів, що посилюється при збільшенні їх вмісту в системах.

Оптимальні концентрації Д-148 знаходяться в межах до 0,2 мас. %, при цьому нормальна густина цементного тіста зменшується на 4-10 %, пластичність розчинової суміші збільшується на 65 %, терміни тужавлення не змінюються, тверднення в ранні терміни сповільнюється, а в подальшому прискорюється.

Таблиця 6 – Фізико-механічні властивості цементного тіста, розчинової суміші та цементного каменю з добавкою Д-148

Вміст Д-148, мас. %	Нормальна густина, мас. %	Пластичність розчинової суміші (1:3), мм	Терміни тужавління, год-хв		Міцність на стиск, МПа у віці, діб		
			початок	закінчення	1	3	28
0,00	25,0	120	0-15	2-45	19,4	32,4	48,9
0,04	24,0	179	0-15	2-50	18,2	36,3	54,3
0,08	24,0	198	0-15	2-20	18,0	41,4	54,5
0,20	22,5	201	0-15	1-40	13,9	35,9	47,9
0,60	18,0	195	0-45	2-30	0,0	30,1	39,1

В розділі оцінено ряд методик дослідження гідрофобних властивостей цементів. За результатами оцінки було обрано як найбільш придатну методику сорбції води з повітря. Експериментально було доведено, що, якщо величина сорбції цементів з добавками менша за величину сорбції необробленого цементу в 2,5 рази та більше, цемент з добавкою можна вважати гідрофобним.

Добавка Д-148 зменшує гігроскопічність цементу щонайбільше в 2,5 рази, тобто її загалом можна віднести до гідрофобізаторів. При оптимальних концентраціях до 0,2 мас. % сорбція через 15 тижнів менше на 8-30 мас. % і в такому випадку добавка зменшує гігроскопічність цементів, але не переводить їх в розряд гідрофобних (рис. 4).

Сповільнення тверднення цементів з добавками при збільшенні їх вмісту пояснюється двома причинами. По-перше, добавка за рахунок утворення екрануючого шару навколо зерен цементу сповільнює його гідратацію. По-друге, при лужному гідролізі діетаноламідів вищих карбонових кислот виділяється діетаноламін, який разом з вже присутнім у складі добавки діетаноламіном та гліцерином при їх передозуванні призводять до зменшення міцності.

З цієї причини на основі Д-148, Д-149-2 та Д були розроблені комплексні добавки на органічному розчиннику – олеїновій кислоті (табл. 7).

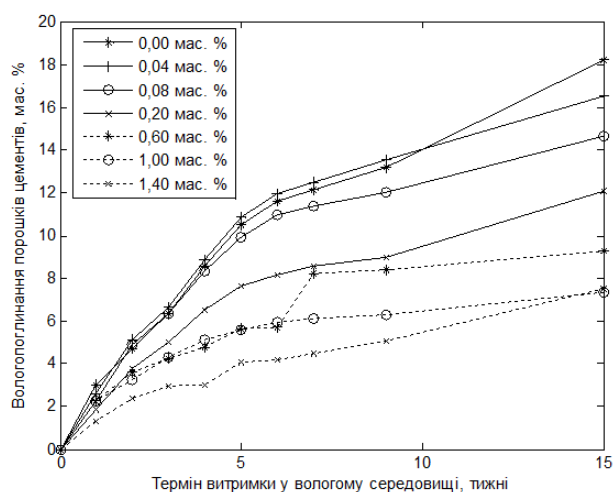


Рисунок 4 – Ізотерма сорбції води цементами, обробленими добавкою Д-148

Таблиця 7 – Фізико-механічні властивості шлакопортландцементу з комплексною добавкою Д-148:олеїнова кислота (1:1)

Вміст, мас. %	Терміни тужавління, год-хв		Міцність на стиск, МПа, у віці, діб		
	початок	закінчення	1	3	28
0,000	0-40	2-50	9,9	14,3	41,8
0,055	1-05	3-20	10,0	17,0	48,4
0,105	1-05	3-20	7,5	16,9	39,3
0,155	1-10	4-10	7,3	16,5	39,9

Комплексні добавки вводилися при помелі доменного гранульованого шлаку і у складі шлаку вони впливають на процеси тверднення цементів.

Оптимальні концентрації комплексної добавки Д-148:олеїнова кислота знаходяться в межах до 0,055 мас. % включно, при цьому прискорюється тверднення шлакопортландцементу в період 3-28 діб (міцність на стиск цементного каменю з композицією на 3 добу збільшується на 19 %, на 28 добу – на 16 %.).

У п'ятому розділі наведені технологічні особливості застосування хімічних добавок у складі цементних систем.

Введення хімічної добавки ДОР № 1 до складу клінкеру або товарного цементу призводить до збільшення гігроскопічності вказаних дисперсних матеріалів. Даний недолік можна усунути при введенні хімічної добавки з водою замішування до складу розчинових сумішей (табл. 8 і 9). При цьому зберігаються основні ефекти дії ДОР № 1, а їх ступінь залежить від факторів, перерахованих у третьому розділі.

Таблиця 8 – Фізико-механічні властивості розчину на основі цементу ВАР «Івано-Франківськцемент» М500 (В/Ц=50 %)

Вміст ДОР № 1, мас. %	Терміни тужавлення, год-хв		Міцність на стиск, МПа, у віці, діб		
	початок	закінчення	1	3	28
0,0	0-25	2-15	6,5	7,5	16,5
0,1	0-25	1-40	8,4	8,3	18,3
0,5	0-15	1-30	7,8	8,4	18,1
1,0	0-10	1-25	7,4	9,1	18,8

Таблиця 9 – Фізико-механічні властивості розчину на основі цементу ВАР «Миколаїв-цемент» М 500 (В/Ц=50 %)

Вміст ДОР № 1, мас. %	Терміни тужавлення, год-хв		Міцність на стиск, МПа, у віці, діб		
	початок	закінчення	1	3	28
0,0	0-20	1-40	2,9	6,1	8,9
0,1	0-30	2-00	3,1	8,1	8,4
0,5	0-25	2-00	2,4	8,0	8,1
1,0	0-10	0-50	0,0	1,0	4,3

Пластифіковані цементи з добавкою Д характеризуються сповільненим тужавленням і твердненням. Даний недолік усувається при приготуванні розчинової суміші шляхом сумісного перемішування пластифікованого цементу з піском. Для моделювання процесу пластифікований цемент з піском перемішувалися у лабораторному кульовому млині протягом 5 хв (табл. 10 та рис. 5).

Таблиця 10 – Властивості цементного тіста та цементних розчинів з добавкою Д (ЦТ – цементне тісто, ЦР – цементний розчин)

Вміст, мас. %	Водопотреба, мас. % (Зменшення водопотреби, %)		Терміни тужавлення, год-хв			
	ЦТ	ЦР	ЦТ	ЦР	ЦТ	ЦР
			початок		закінчення	
0,00	29,5	16,0	0-15	0-55	2-35	4-10
0,04	29,5 (0)	14,0 (12)	0-15	0-45	2-30	4-10
0,08	29,5(0)	12,0 (25)	0-15	0-50	2-30	4-05

У складі розчину водоредукуючий ефект проявляється при значно нижчих концентраціях, вже починаючи з 0,04 мас. %.

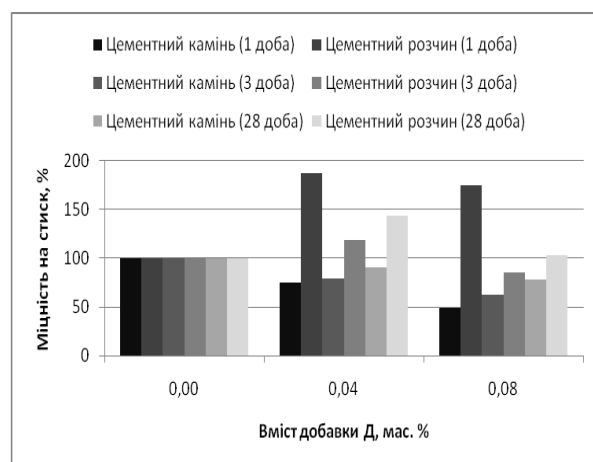


Рисунок 5 – Залежність міцності на стиск цементів та розчинів від вмісту в них добавки Д

Величина водоредукуючого ефекту дозволяє віднести добавку Д до суперводоредукуючих.

Оптимальною розчиною сумішшю з точки зору прояву основних та додаткових ефектів дії добавки Д виявилася суміш з 0,04 мас. % Д. Водопотреба зменшується на 12 %, початок тужавлення скорочується на 19 %, міцність розчину після 1 доби тверднення збільшується на 85 %, після 3 доби – на 19 %, після 28 доби – на 41%.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено актуальну задачу інтенсифікації процесів тверднення та покращення фізико-механічних властивостей цементних систем шляхом застосування у їх складі багатофункціональних азотвмісних хімічних добавок з продуктів переробки комунальних відходів.

1. Виконано огляд та аналіз хімічних добавок для цементів, розчинів і бетонів, та виявлено, що багатофункціональними є алканоламіни, які характеризуються наявністю двох функціональних груп: гідроксильної та аміно-групи. Такі сполуки діють як інтенсифікатори помелу, водоредуктори, прискорювачі тужавлення і тверднення та добавки, які збільшують міцність. При цьому алканоламіни впливають на процеси гідратації всіх клінкерних мінералів, реакції взаємодії алюмінату кальцію з гіпсовим каменем, а також перетворення кубічних гідроалюмінатів та гідроалюмоферритів у гексагональні.

2. Отримано необхідного типу сполуки шляхом лужного алкоголізу та лужного гідролізу харчових жировмісних (відпрацьована соняшникова олія) і полімерних (тара з поліетилентерефталату) фракції комунальних відходів. Основні діючі компоненти добавки ДОР №1 (продукт переробки ПЕТ-тари) – амід та амонієві солі терефталевої кислоти, а добавок Д-148, Д-149-2 та Д (продукт переробки відпрацьованої соняшникової олії) – діетаноламід вищих карбонових кислот; вторинними компонентами є солі та метиловий ефір жирних кислот, діетаноламін та гліцерин.

3. Доведено, що механізм впливу азотвмісних хімічних добавок на тверднення цементів на прикладі добавки ДОР № 1 полягає в тому, що амід карбонових кислот у лужному середовищі тверднучого цементу гідролізують з утворення кальцієвих солей карбонових кислот. Хімічне зв'язування іонів кальцію призводить до зменшення пересичення розчину по відношенню до гідроксиду кальцію, що сприяє прискоренню гідролітичної дисоціації клінкерних мінералів. Встановлено, що за вказаним механізмом, добавка впливає на швидкість процесів гідратації всіх клінкерних мінералів, кристалізації продуктів реакції, а також перетворення високоосновних гідросилікатів у низькоосновні.

4. Основними ефектами дії добавки ДОР № 1 є інтенсифікація помелу клінкеру, прискорення тужавлення і тверднення та збільшення міцності, додатковими – водоредукуючий ефект та збільшення гігроскопічності дисперсних

матеріалів. Добавка ДОР № 1 відноситься до класу інтенсифікаторів помелу, прискорювачів тужавлення і тверднення та добавок, які збільшують міцність.

Основними ефектами дії добавок Д-148, Д-149-2 та Д є пластифікуючий-водоредукуючий та гідрофобізуючий, додатковими – прискорення тверднення та збільшення експлуатаційної міцності. Окремо та у складі комплексних добавок з олеїною кислотою їх можна віднести до класу гідрофобних та пластифікуючих-водоредукуючих добавок.

5. Показано, що ефективність ДОР № 1 залежить від мінералогічного складу цементу, способу її введення до складу цементних систем, наявності і виду активних мінеральних добавок у складі цементів. Виявлено, що збільшення вмісту трьохкальцієвого алюмінату (понад 5,7 мас. %) та зменшення чотирьохкальцієвого алюмофериту (менше 14,5 мас. %) призводить до зменшення прояву основних ефектів дії ДОР № 1. При введенні добавки під час помелу клінкеру його мінералогічний склад впливає в значно меншому ступені на ефективність добавки, ніж при підмішуванні до товарного цементу або введенні з водою замішування. На цementsах з активними мінеральними добавками основні ефекти проявляються краще, ніж на бездобавочних цementsах аналогічного виробника тому, що ДОР № 1 впливає на процеси гідратації мінералів шлаку, що вносить додатковий вклад у розвиток міцності цементного каменю.

6. Оптимальні дозування добавки Д-148 знаходяться в межах до 0,2 мас. % включно. В такому випадку можна досягти зменшення водопотреби цементного тіста на 4-10 % або збільшення пластичності розчинових сумішей на 49-67 %, пришвидшення тверднення в ранні терміни та збільшення 28-добової міцності на 28 %, а також зменшення гігроскопічності цементу на 8-30 %.

Ефективні кількості добавки Д лежать в діапазоні 0,04 % від маси цементу. При цьому досягається зменшення водопотреби розчинових сумішей (1:3) на 12 %, прискорення початку тужавлення, прискорення тверднення в усі терміни та збільшення експлуатаційної міцності до 40 %.

Комплексні добавки на основі Д-148 і Д та олеїнової кислоти (1:1), які вводяться при помелі доменного шлаку, проявляють ефект при концентраціях до 0,155 мас. % включно. При такому способі їх введення добавки призводять до прискорення тужавлення, прискорення тверднення в період після 3 діб, збільшення 28-добової міцності шлакопортландцементу та зменшення гігроскопічності меленого доменного шлаку на 12-30 %.

7. Оптимальні концентрації добавки ДОР № 1 у разі застосування при помелі клінкеру лежать в межах 0,025-0,065 %. При цьому досягається зменшення частки фракції більше 80 мкм на 50-60 %, прискорення тужавлення цементу, прискорення тверднення в усі терміни та збільшення експлуатаційної міцності на 26-38 %. Ефективні кількості добавки при введенні до складу товарного цементу або з водою замішування до розчинових сумішей знаходяться в діапазоні 0,1-1,0 мас. %.

Застосування ДОР № 1 в якості інтенсифікатора помелу клінкеру дозволяє скоротити тривалість процесу на 12-17 %, а в якості прискорювача тверднення та

добавки, яка збільшує міцність – зменшити собівартість 1 м³ важкого бетону на 17 %.

8. Розроблена технічна документація: проект технічних умов на добавку хімічну багатофункціональну для цементів, розчинів та бетонів і тимчасовий технологічний регламент на технологічний процес виробництва пластифікованого цементу.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ АВТОРОМ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Флейшер Г.Ю. Вплив спиртів як добавок-прискорювачів тверднення на властивості цементу / Г.Ю. Флейшер, В.В. Токарчук, О.І. Василькевич, В.А. Свідерський // Технологический аудит и резервы производства. – 2014. – № 4/1 (18). – С. 31-36. (Входить до міжнародної наукометричної бази Index Copernicus Journals Master List). *Здобувачем поставлені задачі дослідження, виконані експериментальні роботи по визначенню впливу одно- та багатоатомних спиртів на фізико-механічні властивості цементів.*

2. Флейшер Г.Ю. Вплив азотвмісних сполук на процес помелу та фізико-механічні властивості цементу / Г.Ю. Флейшер, В.Ю. Сокольников, В.В. Токарчук, В.А. Свідерський // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2014. – № 5/10 (71). – С. 26-29. (Входить до міжнародних наукометричних баз Index Copernicus Journals Master List, РИНЦ, BASE, EBSCO). *Здобувачем поставлені задачі дослідження, експериментально досліджено вплив добавки з основи продуктів переробки ПЕТ-тари на процеси помелу клінкеру та активних мінеральних добавок, оцінено вплив добавки на фізико-механічні властивості цементів.*

3. Флейшер А.Ю. Возможные пути использования промышленных и бытовых отходов в цементной отрасли / А.Ю. Флейшер, В.Ю. Сокольников, В.В. Токарчук, В.А. Свидерский // Строительные материалы и изделия. – 2015. – № 1(88). – С. 18-20. *Здобувачем теоретично досліджено проблему накоплення та переробки відходів в Україні, запропоновано ряд способів утилізації ПЕТ-тари та відпрацьованих відходів харчової промисловості в якості хімічних добавок, оцінено їх вплив на фізико-механічні властивості цементів та бетонів.*

4. Флейшер Г.Ю. Вплив гідрофобізуючих добавок на властивості цементів / Г.Ю. Флейшер, В.В. Токарчук, В.А. Свідерський // Технологический аудит и резервы производства. – 2015. – № 3/4 (23). – С. 32-37. (Входить до міжнародної наукометричної бази Index Copernicus Journals Master List). *Здобувачем поставлені задачі дослідження, виявлено вплив гідрофобізуючих добавок – олеїнової кислоти та добавки з продуктів переробки відпрацьованої соняшникової олії на процеси помелу клінкеру та доменного гранульованого шлаку та фізико-механічні властивості цементів.*

5. Флейшер Г.Ю. Використання хімічної добавки, яка складається з продуктів переробки полімерної фракції твердих побутових відходів, в якості прискорювача тверднення цементу / Г.Ю. Флейшер, В.В. Токарчук, В.А. Свідерський // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2015. – № 4/6 (76). – С. 23-29. (Входить до міжнародних наукометричних баз Index Copernicus Journals Master List, РИНЦ, BASE, EBSCO). *Здобувачем поставлені задачі дослідження, оцінено вплив добавки з продуктів переробки ПЕТ-тари на терміни тужавлення та міцність цементів в умовах нормальних та низьких температур, досліджено механізм гідратації цементів з добавками.*

6. Флейшер Г.Ю. Вплив багатофункціональної органічної добавки на процес помелу клінкеру та фізико-механічні властивості цементу / Г.Ю. Флейшер, В.В. Токарчук // Збірник наукових праць «Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди». – 2015. – Вип. 31. – С. 337-345. *Здобувачем поставлені задачі дослідження, оцінено вплив ряду добавок з продуктів переробки ПЕТ-тари на процеси помелу клінкеру та фізико-механічні властивості цементів на його основі.*

7. Флейшер Г.Ю. Дослідження механізму впливу азотовмісних органічних добавок на хімічні процеси тверднення цементу / Г.Ю. Флейшер, В.В. Токарчук, В.А. Свідерський // Східно-європейський журнал передових технологій. – 2016 – № 1/6 (79). – С. 46-55. (Входить до міжнародних наукометричних баз Index Copernicus Journals Master List, РИНЦ, BASE, EBSCO, Scopus). *Здобувачем теоретично обґрунтовано та експериментально досліджено механізм впливу добавки з продуктів переробки ПЕТ-тари на фізико-хімічні процеси тверднення цементу.*

8. Свидеский В.А. Использование отработанного растительного масла в качестве пластифицирующей добавки / В.А. Свидеский, В.В. Токарчук, А.Ю. Флейшер // Техника и технология силикатов. Международный журнал по вяжущим, керамике, стеклу и эмалям. – 2014. – Том 21, № 3. – С. 18-26. *Здобувачем поставлені задачі дослідження, проведені експериментальні роботи по оцінці впливу добавок на основі продуктів переробки відпрацьованої соняшникової олії та товарних пластифікуючих добавок на фізико-механічні властивості цементів та розчинів.*

9. Пат. 91226 України, МПК⁷ C04B 24/06, C04B 24/12. Хімічна добавка для модифікації властивостей цементу та бетону / В.А. Свідерський, В.В. Токарчук, О.І. Василькевич, В.Ю. Сокольников, Г.Ю. Флейшер. – Номер заявки: u201400810; заявл. 29.01.2014; опубл. 25.06.2014. *Здобувачем експериментально оцінено вплив добавки з продуктів переробки ПЕТ-тари на властивості цементів та наведені рекомендації щодо її застосування, підготовлено та оформлено пакет документів для отримання патенту.*

10. Пат. 97279 України, МПК⁷ C04B 24/12. Добавка-суперпластифікатор для бетону, цементу та будівельних розчинів / В.А. Свідерський, В.В. Токарчук, О.І. Василькевич, Г.Ю. Флейшер. – Номер заявки: u2014 08910; заявл. 07.08.2014; опубл. 10.03.2015. *Здобувачем експериментально оцінено вплив добавки з продуктів переробки відпрацьованої соняшникової олії на властивості цементів та наведені рекомендації щодо її застосування, підготовлено та оформлено пакет документів для отримання патенту.*

11. Флейшер А.Ю. Влияние активаторов помола на физико-механические характеристики цемента / А.Ю. Флейшер, В.В. Токарчук, В.А. Свидеский // «IV международный семинар-конкурс молодых ученых и аспирантов, работающих в области вяжущих веществ, бетонов и сухих смесей»: Сб. докладов, 27 ноября 2013 г. – Москва, 2013. – С. 139-145.

12. Флейшер Г.Ю. Модифікація властивостей цементу / Г.Ю. Флейшер, В.В. Токарчук, В.А. Свідерський // «Фізико-хімічні проблеми в технології тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів»: Міжнар. науково-тех. конф.: тези наук. доп., 8-9 жовтня 2013 р. – Дніпропетровськ, 2013. – С. 110-111.

13. Флейшер Г.Ю. Добавки для бетонов / Г.Ю. Флейшер, В.В. Токарчук, О.І. Василькевич, Л.О. Безпала // «Композиційні матеріали»: VII Міжнародна науково-

технічна web-конференція, березень-квітень 2014 р.: тези доп. – Київ, 2013. – С. 55-56.

14. Флейшер Г.Ю. Використання продуктів переробки пластикових побутових відходів в якості добавок для цементів і бетонів / Г.Ю. Флейшер, В.В. Токарчук, В.А. Свідерський // «Композиційні матеріали»: VIII Міжнародна науково-технічна web-конференція, березень-квітень 2014 р.: тези доп. – Київ, 2014. – С. 50-54.

15. Флейшер Г.Ю. Гідрофобно-пластифікуюча добавка для цементів та бетонів / Г.Ю. Флейшер, А.І. Василькевич, А.Б. Неїло, О.В. Булах // «Композиційні матеріали»: VIII Міжнародна науково-технічна web-конференція, березень-квітень 2014 р.: тези доп. – Київ, 2014. – С. 54-56.

16. Флейшер Г.Ю. Добавка-суперпластифікатор / Г.Ю. Флейшер, А. Неїло // «V Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології», 9-11 квітня 2014 р.: зб. тез доп. учасників. – Київ, 2014. – С. 158.

17. Флейшер Г.Ю. Оцінка ефективності методики визначення гідрофобності цементу / Г.Ю. Флейшер, О. Булах // «V Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології», 9-11 квітня 2014 р.: зб. тез доп. учасників. – Київ, 2014. – С. 159.

18. Fleysher A.U. Influence of the processed sunflower oil on the cement properties [online resource] / A.U. Fleysher, V.V. Tokarchuk, V.A. Sviderskiy // IOP Conference Series Materials Science and Engineering, 2015. – Vol. 71. – Access mode: <http://iopscience.iop.org/1757-899X/71/1/012021;jsessionid=B2A8B432AD9B1E202A866071ECB32AC8.c5>. (Входить до міжнародних наукометричних баз даних Scopus та Web of Science).

19. Флейшер Г.Ю. Розробка гідрофобізуючої добавки для цементу та сухих будівельних сумішей / Г.Ю. Флейшер, О.В. Булах // «Хімічні Каразінські читання – 2015»: VII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів: тези доп., 20-22 квітня 2015 р. – Харків, 2015. – С. 60-61.

20. Флейшер Г.Ю. Дослідження впливу спиртів як модифікаторів властивостей цементів у складі комплексних хімічних добавок / Г.Ю. Флейшер, А.Б. Неїло // «Хімічні Каразінські читання – 2015»: VII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів: тези доп., 20-22 квітня 2015 р. – Харків, 2015. – С. 62-63.

21. Флейшер Г.Ю. Шляхи утилізації твердих побутових відходів / Г.Ю. Флейшер, В.В. Токарчук, В.А. Свідерський // «Наукова Україна»: Всеукраїнська студентська наука конференція з міжнародною участю: Зб. матеріалів, 25 травня 2015 р. – Дніпропетровськ, 2015. – С. 341-343.

22. Флейшер Г.Ю. Оцінка ефективності методик дослідження гідрофобних властивостей цементу / Г.Ю. Флейшер, О.В. Булах // «Хімія та сучасні технології»: VII Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених: Зб. тез доп., 27-29 квітня 2015 р. – Дніпропетровськ, 2015 р. – С. 60-61.

23. Флейшер Г.Ю. Гідрофобно-пластифікуюча добавка для будівельних розчинів та бетонів / Г.Ю. Флейшер, І.М. Трус // «Science and Scientists»:

Міжнародна міждисциплінарна наукова конференція студентів, аспірантів та молодих вчених: Зб. матеріалів, 21-22 грудня 2015 р. – Дніпропетровськ, 2015. – С. 317-321.

АНОТАЦІЯ

Флейшер Г.Ю. Багатофункціональні азотвмісні хімічні добавки для цементів з продуктів переробки комунальних відходів. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.11 – хімічна технологія тугоплавких неметалічних матеріалів. – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут» МОН України, Київ, 2016.

Дисертація присвячена виявленню шляхів інтенсифікації процесів тверднення та покращення фізико-механічних властивостей цементів і виробів з нього шляхом застосування у їх складі багатофункціональних азотвмісних хімічних добавок, отриманих з продуктів переробки комунальних відходів.

Доведено, що добавки, які складаються переважно з амідів карбонових кислот діють як хімічні добавки 1-го класу за класифікацією В.Б. Ратінова та Т.І. Розенберг за принципом зв'язування іонів кальцію в поровому розчині тверднучих цементних систем у нерозчинні кальцієві солі карбонових кислот, що призводить до прискорення гідратації та гідролітичної дисоціації клінкерних мінералів.

Встановлені критерії ефективності та оптимальні дозування добавок, розраховано технічний та економічний ефекти від їх застосування. Азотвмісна добавка з продуктів переробки полімерної фракції є інтенсифікатором помелу клінкеру, прискорювачем тужавлення і тверднення та добавкою, яка збільшує міцність. Азотвмісні добавки з продуктів переробки харчової фракції являються гідрофобізаторами та пластифікаторами-водоредукторами.

Ключові слова: комунальні відходи, хімічна добавка, цементні системи, фізико-механічні властивості, гідратація, гідролітична дисоціація, кристалізація

АНОТАЦИЯ

Флейшер А.Ю. Полифункциональные азотсодержащие химические добавки для цементов из продуктов переработки коммунальных отходов. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание научной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – технология тугоплавких неметаллических материалов. – Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт» МОН Украины, Киев, 2016.

Диссертация посвящена обнаружению способов интенсификации процессов твердения и улучшения физико-механических свойств цементов и изделий из него путем применения в их составе многофункциональных азотсодержащих химических добавок, полученных из продуктов переработки коммунальных отходов.

Доказано, что добавки, состоящие преимущественно из амидов карбоновых кислот, действуют как химические добавки 1-го класса согласно классификации

В.Б. Ратинова и Т.И. Розенберг по принципу связывания ионов кальция в поровом растворе твердеющих цементных систем в нерастворимые кальциевые соли карбоновых кислот, что приводит к ускорению гидратации и гидролитической диссоциации клинкерных минералов.

Установлены критерии эффективности и оптимальные дозировки добавок, рассчитан технический и экономический эффекты от их применения. Азотсодержащая добавка из продуктов переработки полимерной фракции является интенсификатором помола клинкера, ускорителем схватывания и твердения и добавкой, которая увеличивает прочность. Азотсодержащие добавки из продуктов переработки пищевой фракции являются гидрофобизаторами и пластификаторами-водоредукторами.

Ключевые слова: коммунальные отходы, химическая добавка, цементные системы, физико-механические свойства, гидратация, гидролитическая диссоциация, кристаллизация

ABSTRACT

Fleysher A.U. Multifunctional nitrogen-containing chemical admixtures for cements based on the products of the municipal wastes processing. – As manuscript.

Candidate thesis in Engineering Science according to specialization 05.17.11 – technology of refractory non-metallic materials. – National Technical University of Ukraine «Kyiv Polytechnic Institute», MSE of Ukraine, Kyiv, 2016.

The thesis is concerned with development of the methods for enhancing of cement hardening and physical-mechanical properties by means of utilization of the multifunctional nitrogen-containing chemical admixtures obtained from polymeric and food fat-containing fractions of the processed municipal wastes.

Chemical admixtures consisted of carbonic acid amides act as type 1 admixtures according to V.B. Ratinov and T.I. Rozenberg classification. Mode of their action lies in chemical interaction between amides and calcium ions that are realizing in the pore solution of the cement systems during their hardening. The interaction results in the formation of nonsoluble calcium salts of carbonic acids. Decrease of calcium ions concentration in the pore solution leads to the accelerating of the clinker minerals hydration and hydrolytic dissociation, products crystallization and conversion of the high-basic hydrosilicates to the low-basic ones. Degree of the basic effects depends on the clinker mineral composition, methods of the addition to the cement systems, also existence and type of the mineral admixtures in the cement.

Guidelines for the effective utilization of the admixtures are developed and formulated. The nitrogen-containing admixture based on the products of the processed polymeric fraction can be utilized as a grinding aid, hardening accelerator and compressive strength enhancer, admixtures based on the products of the processed food fraction can be utilized as a water-repellent admixture and plasticizer-waterreducer.

Key words: municipal wastes, chemical admixture, cement systems, physical-mechanical properties, hydration, hydrolytic dissociation, crystallization