

*Г.Н. ШАБАНОВА*, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,  
*В.Н. ШУМЕЙКО*, мл. научн. сотрудн., НТУ «ХПИ»,  
*И.М. РЫЩЕНКО*, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПИ»,  
*О.В. МИРГОРОД*, канд. техн. наук, доц., НУГЗУ, Харьков,  
*С.Л. ЛИГЕЗИН*, студ., НТУ «ХПИ»

## **ОПТИМИЗАЦИЯ ВИДА И КОЛИЧЕСТВА КОМПЛЕКСНОЙ ДОБАВКИ, ПОВЫШАЮЩЕЙ ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ**

Исследовано влияние добавок: азотнокислый кальций, гексаметафосфат натрия, триполифосфат натрия на прочностные характеристики портландцементного камня. Приведены экспериментальные данные и установлено оптимальное содержание использования указанных добавок, повышающие свойства строительных материалов. Показано, что при использовании комплексной добавки на основе комбинации гексаметафосфата натрия, триполифосфата натрия и азотнокислого кальция цементный камень имел повышенные показатели прочности на сжатие.

**Ключевые слова:** портландцемент, добавки, строительный материал, прочность.

© Г.Н. Шабанова, В.Н. Шумейко, И.М. Рыщенко, О.В. Миргород, С.Л. Лигезин, 2014

### **Введение.**

Цемент – основа строительных материалов, являющийся сравнительно недорогим продуктом, имеющий высокие прочностные свойства, благодаря чему широко применяется в строительстве.

Развитие технологий строительных материалов различных типов и назначений базируется на применении химических и минеральных добавок – индивидуальных и комплексных, органических, жидких, пастообразных и дисперсных (порошкообразных). Казалось бы, высокая стоимость компонентов может ограничить их применение, но решение задач ресурсосбережения и эффективности оказывается более простым в случае освоения новых материалов, которые дают новые возможности для достижения высоких показателей технологичности, качества, прочности, долговечности и эстетичности.

Применение комплексных химических добавок обусловлено стремлением максимально использовать положительные и устранить отрицательные свойства индивидуальных добавок. Сочетая типы и количественные соотношения добавок можно направленно регулировать структуру и, соответственно, физико-механические свойства цементного камня.

Необходимость поиска новых добавок обуславливается избирательным характером их модифицирующего эффекта, который зависит не только от химического состава добавок, но и от химического и минералогического со-

става цемента, тонкости его помола, наличия и количества щелочей в составе цемента. Поэтому решение вопроса об эффективности и оптимальном содержании добавок в конкретных условиях, как правило, осуществляется опытным путем.

Выбор состава комплексных добавок предусматривает проведение экспериментальной проверки влияния каждого ингредиента и их комбинаций на формирование цементного камня. При этом определяется рациональный диапазон варьирования количества ингредиентов, возможность полифункционального применения отдельных комбинаций ингредиентов для строительных материалов различного назначения, технико-экономическая целесообразность применения комплексных добавок и технологический риск при критических отклонениях в составах портландцементных композиций.

Оценить величину добавок (для повышения прочности и долговечности конечных изделий) можно с позиций наибольшей плотности структуры цементного камня, по соотношению величин удельных поверхностей частиц с учетом параметров физико-химической активности и энергетики взаимодействия частиц.

К недефицитным и наиболее используемым добавкам относятся суперпластификаторы, фосфатсодержащие и кремнеземсодержащие добавки, введение которых в состав цементных композиций обеспечивает улучшение их тиксотропных свойств и способствует формированию плотной и прочной структуры цементного камня.

В связи с этим актуальным представлялось исследование совместимости и эффективности влияния добавок-модификаторов на гидратационную активность цементного камня.

Цель работы заключалась в экспериментальном подборе вида и количества комплексной добавки и исследовании влияния ее на прочностные характеристики портландцементного камня.

#### **Материалы и методы исследований.**

Натриевые соли фосфорных кислот являются электролитами, выполняют в составе добавки, прежде всего, функцию пластификатора. Они находятся в растворе в виде ионов, действуют на вяжущее на молекулярном уровне, т.е. влияют на скорость роста кристаллов и на раннее структурообразование цементного камня. Фосфаты натрия замедляют схватывание портландцемента, что позволяет обеспечить максимально полный уровень гидратации всех фаз цементного клинкера.

Повышенная эффективность смеси гексаметафосфата и триполифосфата натрия в составе низкоцементных бетонов на высокоглиноземистом и глиноземистом цементе известна и доказана экспериментальными исследованиями [1, 2]. Смесь гексаметафосфата и триполифосфата натрия проявляет свойства не только электролита, образуя двойные электрические слои на гидратируемых частицах цемента и способствуя разжижению цементного теста за счет электростатического расталкивания, но и свойства поверхностно-активных веществ: адсорбируясь на частицах цемента дополняют эффект разжижения – пластификации за счет стерического их расталкивания при разрыве циклов и ориентации образующихся линейных полимерных цепей.

Расширяя область возможности использования вышеуказанных добавок, проведем экспериментальную проверку на эффективность применения для портландцементных композиций.

В работе применялся бездобавочный портландцемент марки ПЦ I-500-Н (ДСТУ Б В.2.7-112-2002), производства ОАО “Евроцемент-Украина”.

В качестве добавок использовали:

– азотнокислый кальций, являющийся ускорителем твердения, повышающий плотность цементного камня и не вызывающий коррозию стали ненапряженной арматуры;

– гексаметафосфат натрия;

– триполифосфат натрия.

Добавки применялись в виде химических реактивов квалификации «Х.Ч.». Гексаметафосфат натрия и триполифосфат натрия соответствовали ГОСТ 201-76 и ТУ 6-09-03-384-73.

Нормальная густота бездобавочного портландцементного теста и композиций определялась на приборе Вика в соответствии с методами исследований цементов [3]. Для определения прочности изготавливали образцы-кубы размером 20 × 20 × 20 мм из цементного теста. Испытания прочности образцов гидратированного цемента с добавками на сжатие осуществляли на гидравлическом прессе, при твердении их в течение 2, 7 и 28 суток.

### **Результаты и обсуждение.**

При сопоставительном анализе исследования прочностных характеристик цементного камня изучались образцы из бездобавочного портландцемента и образцы с индивидуальными добавками в виде азотнокислого кальция (НК), гексаметафосфата натрия (ГМФН) и триполифосфата натрия (ТПФН) в различных концентрациях, вводимые с водой затворения.

Результаты полученных экспериментальных данных представлены в таблице 1.

Отметим отличие прочностных характеристик для цементного теста на основе бездобавочного портландцемента и исследованных композиций.

Эффективное действие применяемых добавок проявляется во всем исследованном интервале концентраций к 28 суткам твердения образцов.

При введении ГМФН и ТПФН в количестве 0,07 – 0,1 масс. % наблюдается снижение прочности образцов к 2 суткам твердения по сравнению с цементом без добавки.

Введения добавок в количестве 0,3 масс. % не дает положительных результатов в ранние сроки твердения. При последующем повышении содержания добавок в момент вибрации отмечалось избыточное выделение жидкостной дисперсии на поверхности, а при последующем твердении поверхностные слои образца быстрее схватывались, в то время как внутренний объем образцов оставался в вязкопластическом состоянии, т.е. наблюдалось макроструктурное расслоение материала образцов.

Таблица 1 – Прочностные характеристики исследованных композиций

Вид добавки	Количество добавки, масс. %	Прочность при сжатии, МПа, в возрасте, сут.		
		2 суток	7 суток	28 суток
Без добавки	–	53	73	78
Азотнокислый кальций (НК)	0,015	53	77	82
	0,017	58	80	83
	0,020	66	83	91
	0,025	66	84	95
Гексаметафосфат натрия (ГМФН)	0,03	55	78	87
	0,05	60	84	103
	0,07	49	80	98
	0,10	45	80	98
	0,30	19	52	84
Триполифосфат натрия (ТПФН)	0,03	55	88	91
	0,05	55	91	101
	0,07	50	80	97
	0,10	47	80	97
	0,30	20	55	86

Проанализировав все результаты исследований можно сделать вывод о том, что количество вводимых добавок ГМФН и ТПФН больше, чем 0,05 масс. % не целесообразно с точки зрения экономической эффективности

и допустимости отклонений в дозировке, что обуславливает технологический риск.

Следовательно, оптимальная концентрация для добавок ГМФН и ТПФН является 0,05 масс. %, а для НК – 0,025 масс. %.

Для композиции с добавкой НК по сравнению с ГМФН и ТПФН характерны более высокие показатели нарастание прочности в начальные сроки твердения (2 суток). К 28 суткам твердения образцов прочностные характеристики сравниваются, а при оптимальных концентрациях превышают значения, характерные для добавки НК.

Оптимальное количество добавок обеспечивает увеличение прочности цементного камня на 20 – 30 % по сравнению с бездобавочным цементом, что дает возможность в проведении экспериментальной проверки их комбинаций на формирование цементного камня.

Для определения оптимального состава предлагаемой комплексной добавки, варьируя соотношение ТПФН и ГМФН, и проведения сравнительных испытаний были изготовлены и исследованы на прочность при сжатии следующие цементные композиции:

- 1 – ПЦ I-500-Н;
- 2 – ПЦ I-500-Н + 0,05 % (ТПФН : ГМФН (1 : 1)) + 0,025 % НК;
- 3 – ПЦ I-500-Н + 0,05 % (ТПФН : ГМФН (2 : 1)) + 0,025 % НК;
- 4 – ПЦ I-500-Н + 0,05 % (ТПФН : ГМФН (1 : 2)) + 0,025 % НК;

Сравнительная характеристика прочностных свойств представлена на рисунке 1.

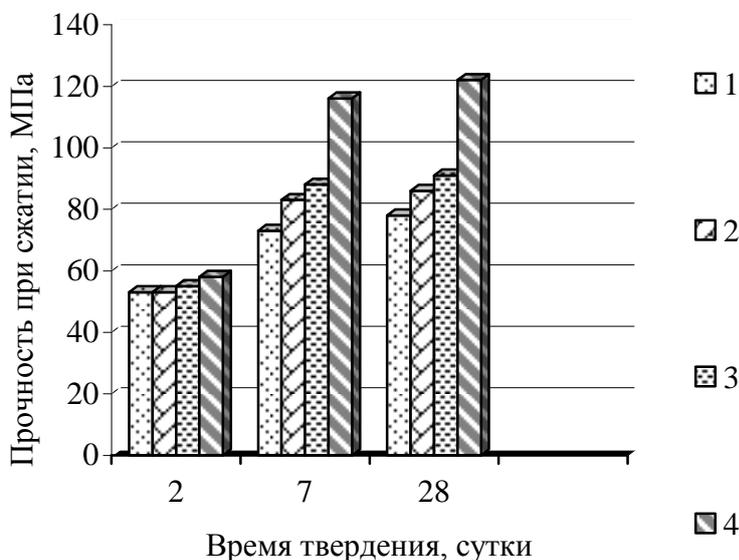


Рис. 1 – Графическая интерпретация прочностных показателей цементных композиций: 1 – ПЦ I-500-Н, 2 – ПЦ I-500-Н + 0,05 % (ТПФН : ГМФН (1 : 1)) + 0,025 %

НК, 3 – ПЦ I-500-Н + 0,05 % (ТПФН : ГМФН (2 : 1)) + 0,025 % НК, 4 – ПЦ I-500-Н + 0,05 % (ТПФН : ГМФН (1 : 2)) + 0,025 % НК.

Из представленных данных (рис. 1) видно, что портландцемент, модифицированный добавкой на основе комплекса ПЦ I-500-Н + 0,05 % (ТПФН : ГМФН (1 : 2)) + 0,025 % НК обеспечивает более существенное повышение прочности цементного камня.

При этом уровень интенсификации набора прочности очень значителен, к 7 суткам твердения превышает значения, характерные для бездобавочных композиций в возрасте 28 суток по прочности более чем на 45 %.

Использование цементных композиций на основе комбинаций ПЦ I-500-Н + 0,05 % (ТПФН:ГМФН (1:1)) + 0,025 % НК и ПЦ I-500-Н + 0,05 % (ТПФН:ГМФН (2:1)) + 0,025 % НК не ухудшают прочностные свойства стандартных образцов, но и не обеспечивают эффективность их применения с данным портландцементом, т.е. они не дали существенного результата в сравнении со значениями характерные для композиции при использовании их как индивидуальных добавок.

### **Выводы.**

Проверка индивидуальной совместимости исследуемых добавок с портландцементом марки 500 оказала позитивное влияние на прочность образцов.

При проведении экспериментальных исследований определено оптимальное количество введения добавок, которое способствует увеличению прочности цементного камня и соответствует для НК – 0,025 масс. %, а для ТПФН и ГМФН – 0,05 масс. %.

Представленные результаты обусловили проведение дополнительных исследований, направленных на улучшение свойств портландцемента за счет добавок, вводимых в образцы в прежнем количестве, но в разных соотношениях.

Наблюдается эффект деградации прочностных характеристик в лучшей из комбинаций ПЦ I-500-Н + 0,05 % (ТПФН : ГМФН (1 : 2)) + 0,025 % НК по сравнению с индивидуальным применением данных добавок.

Преимущество комбинированных добавок состоит в том, что благодаря указанной совокупности ингредиентов и их количественному соотношению, повышается механическая прочность при сжатии и, как следствие, улучшается качество строительных материалов.

**Список литературы:** 1. *Резайе Х.* Влияние фосфатных связей на свойства и микроструктуру торкрет-слоя промежуточных ковшей МНЛЗ / [Х. Резайе, Ф. Арианпур, Р. Нагизаде и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. – 2007. – № 7. – С. 35 – 39. 2. *Логвинков С.М.* Тугоплавкі поліфункціональні матеріали на основі композицій системи (CaO, ZrO<sub>2</sub>) – MgO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub>: дис. ... доктора техн. наук: 05.17.11 / *Логвинков Сергій Михайлович.* – Х., 2010. – 453 с. 3. Методи випробування цементу. Частина 3. Визначення строків тужавлення та рівномірності зміни об'єму (EN 196-3:2007, IDT): ДСТУ EN 196-3:2007. – [Чинний від 2007-02-05]. – К.: Держспоживстандарт України, 2007. – 8 с. – (Національний стандарт України).

**References:** 1. *Rezaje H.* Vlijanie fosfatnyh svjazok na svojstva i mikrostrukturu torkret-sloja promezhutochnyh kovshej MNLZ / [H. Rezaje, F. Arianpur, R. Nagizade, F. Kazemi et all.] // Ogneupory i tehničeskaja keramika. – 2007. – № 7. – S. 35 – 39. 2. *Logvinkov S.M.* Tugoplavki polifunkcional'ni materiali na osnovi kompozicij sistemi (CaO, ZrO<sub>2</sub>) – MgO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub>: dis. ... doktora tehn. nauk: 05.17.11 / *Logvinkov Sergij Mihajlovich.* – Kharkiv, 2010. – 453 s. 3. Metody vyprobuvannja cementu. Chastyna 3. Vyznachennja strokiv tuzhavlennja ta rivnomirnosti zminy ob'jemu (EN 196-3:2007, IDT): DSTU EN 196-3:2007. – [Chynnyj vid 2007-02-05]. – Kyi'v.: Derzhspozhyvstandart Ukrai'ny, 2007. – 8 s. – (Nacional'nyj standart Ukrai'ny).

*Поступила в редколлегию (Received by the editorial board) 10.09.14*

УДК 666.9.015.66

**Оптимизация вида и количества комплексной добавки, повышающей прочностные характеристики портландцементного камня / Г.Н. ШАБАНОВА, В.Н. ШУМЕЙКО, И.М. РЫЩЕНКО, О.В. МИРГОРОД, С.Л. ЛИГЕЗИН // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 53 (1095). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 153 – 160. – Бібліогр.: 3 назв. – ISSN 2079-0821.**

Досліджено вплив добавок: азотнокислий кальцій, гексаметафосфат натрію, триполіфосфат натрію на міцнісні характеристики портландцементного каменю. Наведені експериментальні дані і встановлено оптимальний вміст використання зазначених добавок, що підвищують властивості будівельних матеріалів. Показано, що при використанні комплексної добавки на основі комбінації гексаметафосфата натрію, триполіфосфату натрію і азотнокислого кальцію цементний камінь мав підвищені показники міцності на стиснення.

**Ключові слова:** портландцемент, добавки, будівельні матеріали, міцність.

UDC 666.9.015.66

**Optimization of kind and amount of complex additives improving the strength properties of Portland cement stone / G.N. SHABANOVA, V.N. SHUMEJKO, I.M. RYSHCHENKO, O.V. MIRGOROD, S.L. LIGEZIN // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. № 53 (1095). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 153 – 160. – Bibliogr.: 3 names. – ISSN 2079-0821.**

The influence of additives, such as, calcium nitrate, sodium hexametaphosphate, sodium tripolyphosphate, on the strength properties of Portland cement stone has been studied. The experimental data are presented and the optimal content as for using of given additives increasing the properties of building

material is ascertained. It is shown that cement stone is characterized with higher strength properties at using the complex admixture on the base combination of sodium hexametaphosphate, sodium tripolyphosphate and calcium nitrate.

**Keywords:** Portland cement, additives, building materials, strength.

УДК 661.846.321.067:[546.72+546.711]; 661.846.532.067

***П.В. ШАПОРЕВ***, асс., НТУ «ХП»,

***И.В. ПИТАК***, канд. техн. наук, доц. НТУ «ХП»,

***В.П. ШАПОРЕВ***, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХП»,

***А.В. ШЕСТОПАЛОВ***, канд. техн. наук, доц. НТУ «ХП».

## **ЭФФЕКТИВНЫЙ СПОСОБ ОЧИСТКИ СУЛЬФОМАГНИЕВЫХ И ХЛОРМАГНИЕВЫХ РАСТВОРОВ ОТ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА В ПРОИЗВОДСТВЕ ОКСИДА МАГНИЯ**

Представлены результаты экспериментальных исследований очистки сульфатмагниевого и хлормагниевого растворов от ионов железа и марганца. Установлено, что процесс осаждения лучше вести в интервале температур 60 – 70 °С в присутствии коагулянта оксида магния. Наилучшие результаты получены при использовании в качестве реагентов-осадителей хлорной извести и гипохлорита калия. Предложена усовершенствованная технология очистки сульфатмагниевого и хлормагниевого растворов, обеспечивающей производство высококачественных продуктов: карбоната и оксида магния.

**Ключевые слова:** оксид магния, карбонат магния, очистка растворов, ионы железа, коагулянт.

**Введение.** В производстве оксида магния в качестве сырья используют-