

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**  
**КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ БУДІВНИЦТВА І**  
**АРХІТЕКТУРИ**

Кваліфікаційна наукова праця  
на правах рукопису

**ЗОЗУЛИНЕЦЬ ВІКТОРІЯ ВАСИЛІВНА**

УДК 691.5; 691.3

ДИСЕРТАЦІЯ

**КИСЛОТОСТІЙКІ ЛУЖНІ ЦЕМЕНТИ І КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ**  
**НА ЇХ ОСНОВІ**

Спеціальність: 192 – Будівництво та цивільна інженерія

Галузь знань: 19 – Архітектура та будівництво

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії вперше

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

\_\_\_\_\_ Зозулинець Вікторія Василівна

Науковий керівник Ковальчук Олександр Юрійович, к.т.н., с.н.с.

Київ – 2024

## АНОТАЦІЯ

*Зозулинець В.В.* Кислотостійкі лужні цементи і композиційні матеріали на їх основі – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 192 «Будівництво та цивільна інженерія» (19 – Архітектура та будівництво). – Київський національний університет будівництва і архітектури Міністерства освіти і науки України, Київ, 2024.

В дисертаційній роботі досліджено ефективність використання лужноактивованих в'язучих речовин в напрямку досліджень отримання кислотостійких матеріалів. Як показує аналіз робіт, спроба підвищення кислотостійкості лужноактивованих в'язучих пов'язана як зі зниженням основності гідросилікатів кальцію за рахунок введення  $\text{SiO}_2$ -вміщуючих фаз так і з підвищенням у фазовому складі цементного каменю цеолітоподібних фаз за рахунок введення природних цеолітів або  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -вміщуючих фаз, які сприяють їх синтезу. Враховуючи дану тенденцію в даній роботі було досліджено кислотостійкість цементних композицій в системах «доменний гранульований шлак – метакаолін – трепел – червоний шлам – лужний компонент», «доменний гранульований шлак – червоний шлам – лужний компонент» та «доменний гранульований шлак – лужний компонент – тринатрій фосфат».

Для формування стійких гідросилікатних і цеолітоподібних фаз, які характеризуються кислотостійкістю та забезпеченням гідравлічних властивостей було визначено правильне співвідношення оксидів у системі. Для цього було сформовано ряд модельних систем. Оптимізацію складу кислотостійких систем проводили за допомогою трифакторного експерименту.

Визначено, що підвищений вміст метакаоліну (40%) призводить до значної втрати міцності, тоді як введення трепелу у кількості 20% практично не впливає на міцнісні показники. Найменшою втратою міцності характеризуються системи з вибіркоким введенням одного додаткового компонента при вмісті метасилікату

– 10%. а саме: склад 12 з вмістом трепелу – 10% забезпечує міцність на 28 добу, що складає 39,8 МПа, а склад 14 з вмістом метакаоліну – 20% – 38.5 МПа.

Кислотостійкість матеріалу оцінювали за експрес-методом шляхом кип'ятіння зразків протягом 1 години у 35% розчині сірчаної кислоти ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Як критерії оцінки було обрано показники зовнішнього вигляду, втрати маси після випробування та залишкову міцність після випробування. Отримані результати свідчать про позитивний вплив введення трепелу на коефіцієнт кислотостійкості, тоді як введення метакаоліну у заданій кількості призводить до часткового або повного до руйнування отриманого матеріалу. Таким чином, додатковий вміст трепелу від 10 до 20% дозволяє отримати лужноактивовані цементні системи з коефіцієнтом кислотостійкості  $K_c=0,81-0,85$ . Втрата маси зразків після випробування не перевищує 0,35%.

Для визначення придатності отриманих цементних систем та ефективності їх експлуатації в часі, як альтернативу прискореному методу дослідження, було проведено додаткове визначення показника кислотостійкості отриманих складів, шляхом витримування зразків з цементно-піщаного розчину (співвідношення 1:3) у 5% розчині сірчаної кислоти ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) протягом 30 діб, після попереднього набору ними міцності протягом 28 діб в н.у. Найбільшого деструктивного впливу зазнали системи з введенням 40% метакаоліну. При мінімальному вмісті лужного компонента, що складає 8%, деформаційні процеси, що виникають в структурі затверділого штучного каменю характеризуються усадкою, яка складає 4,86%, у порівнянні зі зразками, що зберігались в н.у.

Процеси структуроутворення кислотостійких лужних цементів було досліджено за допомогою гами методів фізико-хімічного аналізу, зокрема: дериватографічного, термогравієметричного аналізу, електронної мікроскопії, а також рентгенофазового аналізу. Для підвищення вірогідності зафіксованих новоутворень фазовий склад новоутворень кожної композиції оцінювали як мінімум трьома методами аналізу. Згідно із отриманими результатами, можна констатувати, що частина новоутворень знаходиться у слабкозакристалізованому (аморфному) стані. Основний ендотермічний ефект пов'язаний із виділенням структурно зв'язаної води, вміст якої коливається

залежно від системи від 10 до 20% за масою. Додаткові ендотермічні ефекти пов'язані із структурними змінами у складі залишків ресурсу аморфного кремнезему, представленого меленим трепелом або метакаоліном. Для підтвердження фазового складу новоутворень композицій досліджуваних цементів було зроблено електронні мікрофотографії штучного каменю, з яких видно, що використання змішаної кремнеземистої добавки призводить до отримання дрібнозернистої структури матеріалу у загальній щільній спайній структурі, забезпечуючи широко розвинену поверхню новоутворень.

За результатами попередніх досліджень було виявлено, що використання значного вмісту метакаоліну та трепелу призводить виникнення суттєвих недоліків, пов'язаних з підвищенням водопотреби системи та зниження показників міцності. З метою усунення цих недоліків, а також підвищення екологічності матеріалу та оцінки можливості зниження його собівартості, було розглянуто можливість часткової заміни алюмосилікатних компонентів на червоний шлам.

Серед різних потенційно доступних джерел аморфного кремнезему значну увагу привертає можливість застосування червоного шламу – великотонажного відходу виготовлення первинного алюмінію за процесом Байера. З одного боку, рівень його утилізації у світовому масштабі не перевищує 1% від нових надходжень, тому його утилізація є важливою екологічною задачею, а з іншого – наявність у його складі значного вмісту лужних сполук унеможлиблює його використання у складі традиційних систем, проте може бути цінним джерелом сировини для лужних матеріалів. Червоний шлам в таких системах використовували як джерело алюмосилікатів, натомість вміст чистого кремнезему підвищували за рахунок використання меленого трепелу. Для підвищення властивостей кислотостійкості шляхом підвищення вмісту алюмосилікатного компоненту вміст доменного гранульованого шлаку було обмежено на рівні 50...73 % від маси цементу

Відповідно до отриманих результатів, можна констатувати, що введення метасилікату в межах 10-12% за масою призводить до пришвидшення початку

тужавлення системи. Додаткове введення трепелу дещо сповільнює цей процес і приводить показники термінів тужавлення до нормативних значень

Згідно з результатами досліджень показники міцності на стиск прямопропорційно залежать від вмісту червоного шламу та кількості лужного компоненту. При цьому, додаткове введення трепелу (до 10%) призводить до покращення показників міцності, однак за наявності підвищеної кількості луку в подальшому можуть спричинити зниження коефіцієнта кислотостійкості.

Загалом вивчення міцнісних властивостей досліджуваних композицій показало, що найбільшою залишковою міцністю характеризуються системи із підвищеним вмістом алюмосилікатної складової та зниженим силікатним модулем системи, що відповідає теоретичним передумовам. Стосовно показників кислотостійкості, було встановлено що використання червоного шламу на заміну частини алюмосилікатного компоненту не призводить до зниження стійкості матеріалу до дії корозійного середовища при кип'ятінні. Найменшими руйнуваннями характеризуються матеріали із найбільшим вмістом алюмосилікатної складової при одночасному підвищеному вмісті силікатного компоненту в системі.

З огляду на аналіз літературних джерел було досліджено доцільність використання добавок, представлених фосфатом натрію, на кислотостійкі лужні цементи. Для оцінювання впливу тринатрійфосфату натрію на процеси структуроутворення досліджено композиції лужних цементів із фіксованим вмістом метасилікату натрію 10% від маси цементу. Вміст фосфату у такий системі було обмежено на рівні 6% за масою. Використання більшої кількості добавки має негативний ефект на кінетику розвитку міцності шлаколужних систем. Відповідно, вміст основного алюмосилікатного компоненту, представленого доменним гранульованим шлаком, становив 84-90 % за масою. Для підтвердження фазового складу новоутворень композицій досліджуваних цементів було зроблено електронні мікрофотографії штучного каменю. Результати проведених досліджень показали, що підвищення вмісту фосфату натрію у складі досліджуваних систем призводить до формування більш щільної компактної структури новоутворень із низькою дефектністю структури на

відміну від дрібнозернистою структури бездобавочного зразка. Результати рентгенофазового аналізу свідчать про наявність продуктів карбонізації, коециту та частково до появи гелю кремнієвої кислоти, яка на більш пізніх етапах тверднення здатна до кристалізації та підвищення кислотостійкості систем. Водночас, наявність фосфатних груп не фіксується для жодної системи, що свідчить до їх розвинення та долучення до процесів структуроутворення кислотостійкого лужного матеріалу на субмікрокристалічному рівні.

Результати дослідження компонентних складів підтверджують, що відсотковий вміст тринатрій фосфату прямопропорційно впливає на показник ТНГ та терміни тужавлення системи. Також прослідковується незначний вплив введення тринатрій фосфату на показники міцності. За результатами прискореного методу визначення кислотостійкості цементних систем, можна зробити висновок, що введення в систему до 6% тринатрій фосфату призводить до збільшення коефіцієнта кислотостійкості. Найкращий результат отримується при наявності в компонентному складі 2% тринатрій фосфату, при цьому коефіцієнт кислотостійкості складає  $K_c = 0,97$ , а втрата маси після випробування знаходиться в межах 10%.

Метод витримування підтверджує ефективність використання тринатрій фосфату для підвищення кислотостійкості лужних систем. Оптимальним залишається вміст тринатрій фосфату у кількості 2% (втрата міцності складає 15,7%). Однак за умов витримування зразків даного складу в умовах агресивного середовища прослідковується наявність деформаційних процесів розширення в структурі матеріалу. Збільшення об'єму досліджуваних зразків не перевищує 2,5%.

На основі результатів, що враховують переваги та недоліки попередньо розроблених компонентних систем, було проведено оптимізацію відсоткового вмісту додаткових компонентів системи (а саме метакаоліну та трепелу) та лужного компоненту. Таким чином максимальний вміст метакаоліну у оптимізованих складах становить 30%, трепелу – 10%, а метасилікату – 14%. Як і в попередньому дослідженні додаткове введення метакаоліну та трепелу призводить до підвищення ТНГ та збільшення термінів тужавлення, але у

меншій мірі. Оптимальним залишається сумісне введення метакаоліну та трепелу. проте їх відсотковий вмісту у кількості 15 та 5% відповідно призводить до отримання кращих показників у порівнянні з попереднім дослідженням. ТНГ не перевищує 30%, а строки тужавлення зберігаються в межах нормативних значень. Зниження максимального вмісту метакаоліну до 30% та трепелу до 15% в одній системі дозволило знизити показник ТНГ, що призводить до підвищення щільності структури цементного каменю та покращення міцнісних характеристик отриманого матеріалу. Оптимальними також залишаються показники складів з вибіркоким введенням однієї добавки (метакаоліну у кількості 15% або трепелу – 5%) та, відповідно, збільшенням алюмосилікатної складової.

Зниження відсоткового вмісту метакаоліну призвело до збільшення показників міцності розроблених систем. найкращими показниками міцності характеризуються склади з вмістом метакаоліну – 15% та вмістом трепелу – 5%. Введення метакаоліну у кількості 15% при вмісті метасилікату 12% дозволяє отримати матеріал з показником міцності 45,8 МПа на 28 добу.

За допомогою математичного моделювання було проведено експеримент зі встановлення залежності між міцністю цементу після витримання в 5 % розчині хлоридної кислоти (HCl) та його складом. Аналогічна обробка результатів проведена і для 5% розчину азотної кислоти (HNO<sub>3</sub>). Отримані значення чітко відображають інтенсивність та ступінь зниження показників міцності на стиск в часі для компонентних складів, які витримувались у розчинах кислот. Так, зразки які перебували у 5-% розчині хлоридної кислоти зазнали більшої деструкції у порівнянні зі зразками з азотної кислоти. Найбільше значення залишкової міцності для обох середовищ становлять склади з додатковим введенням трепелу у кількості 20% при вмісті лужного компоненту 12% та у кількості 10% при вмісті метасилікату 10%. Міцність на стиск зразків, виготовлених за даними складами випробуваних після 90 діб витримання у розчинах хлоридної та азотної кислоти складає від 43,1 МПа до 45,7 МПа та від 47,1 МПа до 49,7 МПа відповідно.

Щодо оптимізованих складів, то у відповідності до попереднього дослідження, кислотне середовище на основі хлоридної кислоти призводить до більшої втрати міцності матеріалів у порівнянні з середовищем на основі азотної кислоти. Те ж стосується і підвищеного вмісту метакаоліну. Проте загальне зниження вмісту природніх мінеральних добавок навіть при наявності підвищеного вмісту лужного компонента дозволяє отримати матеріали, з показниками міцності в межах 33,0 – 44,0 МПа для 5% розчину хлоридної кислоти та 36,0 – 45,0 МПа для 5% розчину азотної кислоти на 90 добу випробування.

Загалом, результати, отримані на основі проведеного дослідження, вказують на те, що тривале витримування зразків у агресивному середовищі з низьким рН має значний деструктивний вплив на структуру цементного каменю. Адже за рахунок лужної природи цементні системи піддаються реакції нейтралізації кислотами та зазнають руйнування. Найменшими показниками втрати міцності характеризуються наступні композиції: з додатковим введенням  $\text{SiO}_2$  у кількості 20% (залишкова міцність на стиск після 90 діб витримування в 5% розчині  $\text{H}_2\text{SO}_4$  складає 35,0 МПа) та з мінімальним вмістом лужного компонента – 8% (міцність – 38,5 МПа, за тих же умов).

Введення червоного шламу у кількості 15% при наявності додаткових 5%  $\text{SiO}_2$  у вигляді меленого трепелу дозволяє отримати матеріал з міцністю 47,8 МПа після 90 діб витримування у 5% розчині  $\text{HNO}_3$ . Цей же склад за умов зберігання в 5% розчині  $\text{HCl}$ , характеризуються показником міцності – 40,0 МПа. Підвищений вміст червоного шламу забезпечує отримання матеріалу з показниками міцності в межах 30,5 – 39,2 МПа та 30,1 – 37,0 МПа після 90 діб руйнівного впливу кислотного середовища на основі азотної та хлоридної кислот відповідно.

Для системи «доменний гранульований шлак – лужний компонент – тринатрій фосфат» після 90 діб витримування у 5% розчині  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , найменшим показником втрати міцності (25,7%) характеризується склад з додаванням  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  у кількості 4%. Тоді як для розчину азотної кислоти різниця між значеннями міцності не залежно від відсоткового вмісту ТНФ не перевищує 1,0



МПа. Що стосується результатів після витримування в розчині хлоридної кислоти, то оптимальним теж є відсотковий вміст ТНФ у кількості 4%, що забезпечує міцність 41,3 МПа. Однак введення 6% майже не змінює картину (41,0 МПа).

Отже, за результатами дисертаційної роботи було розроблено кислотостійкі матеріали на основі гібридних лужних цементів з коефіцієнтом кислотостійкості  $K_c \geq 0,8$ , підвищеною непроникністю та зменшеною відкритою пористістю для застосування у виробках і конструкціях загальнобудівельного та спеціального призначення. Визначено вплив компонентного складу на фізико-механічні характеристики та показники кислотостійкості гібридних лужноактивованих цементних систем, та виокремлено закономірності їх структуроутворення. Оптимізовано компонентні склади розроблених систем для забезпечення покращених експлуатаційних характеристик отриманого матеріалу. Визначено оптимальний вміст добавок метакаоліну (до 15%) та трепелу (до 10%), що забезпечує підвищені показники кислотостійкості цементних систем. Підтверджено можливість часткової заміни алюмосилікатних компонентів на червоний шлам (відхід виробництва алюмінію) для отримання лужних цементів з підвищеними показниками кислотостійкості. Виявлено, що введення до 30% червоного шламу дає змогу отримати матеріал з міцністю 46,0 МПа після 360 діб витримування в 5% розчині сірчаної кислоти.

Підтверджено можливість підвищення показника кислотостійкості лужних цементів шляхом введення  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Після довготривалого витримування найкращими показниками міцності як при зберіганні в н.у., так і під впливом дії кислотного середовища, характеризуються зразки з вмістом ТНФ – 4%. Залишкова міцність при стиску у цьому випадку складає 41,5 МПа.

Ключові слова: гібридні лужні цементи, лужний бетон, кислотостійкість, структуроутворення, кислотне середовище, нормальні умови.

### Список публікацій здобувача:

1. Ковальчук О.Ю., Зозулинець В.В. Виробництво вібропресованих виробів на основі червоного шламу з використанням лужних цементів. *Збірник тез конференції «Build-master-class-2019»*, Київ, КНУБА. С/ 174-175.
2. Boiko O., Zozulynets V., Ivanychko V., Kovalchuk O. (2019). Alkali activated concretes mix design using red mud as an active aggregate. *Technology audit and production reserves*, – 2019. - №5/3 (49). – С.15-21.
3. Ковальчук О.Ю., Зозулинець В.В. Розробка кислотостійких гібридних лужних цементів і матеріалів на їх основі з підвищеними експлуатаційними характеристиками. *Збірник тез конференції «Build-master-class-2020»*, Київ, КНУБА. С/ 164-165.
4. Ковальчук О.Ю., Зозулинець В.В. Методи підвищення кислотостійкості лужних цементів та композиційних матеріалів на їх основі. *Тези міжн. Наук.-практ. Конференції молодих науковців, аспірантів та здобувачів вищої освіти «Проблеми та перспективи розвитку сучасної науки»*. м. Рівне, НУВГП, 13-14 травня 2021 р., стор.20-22.
5. Зозулинець В.В. Розробка кислотостійких матеріалів на основі лужних в'язучих речовин. *Збірник тез конференції «Build-master-class-2021»*, - м. Київ, КНУБА, 2021, С. 152-153.
6. Ковальчук О.Ю., Зозулинець В.В. Розробка кислотостійких лужних цементів з використанням золи виносу. *Тези доповідей 9-ї міжнародної науково-практичної конференції «Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд та будівель на залізничному транспорті»* 17-19 листопада 2021, м. Харків, С. 217-218.
7. P. V. Krivenko, O. Kovalchuk. V.Zozulynets. Alternative binders - high volume bauxite red mud alkali activated cements and concretes. *Recycled Concrete Technologies and Performance (Chapter 9)*, Woodhead Publishing, 2022, 283-304p. ISBN: 978-0-323-85210-4. (Scopus)
8. Ковальчук О.Ю., Зозулинець В.В. Дослідження кислотостійкості

гібридних лужних цементів нормального тверднення. Містобудування та територіальне планування, – м. Київ, КНУБА, 2022, С. 189-197.

9. Ковальчук О.Ю., Зозулинець В.В. Перспектива розробки кислотостійких гібридних цементів на основі лужноактивованих в'язучих речовин. Ways to Improve Construction Efficiency, м. Київ, КНУБА, 2022, С. 15-21.
10. Ковальчук О.Ю., Зозулинець В.В. Підбір складу лужноактивованих в'язучих речовин з підвищеною кислотостійкістю. *Збірник тез конференції «Маркетингові стратегії, підприємництво і торгівля: сучасний стан, напрямку розвитку»* – м. Київ, КНУБА, 2022 С. 415-419.
11. Ковальчук О.Ю., Зозулинець В.В. Розробка складів кислотостійких цементів на основі лужноактивованих в'язучих речовин з використанням червоного шламу. *Збірник тез конференції «Build-master-class-2022»*, - м. Київ, КНУБА, 2022. С 156-157.
12. Ковальчук О.Ю., Зозулинець В.В. Дослідження впливу дії розчину  $H_2SO_4$  на кислотостійкі лужні цементи виготовлені з використанням червоного шламу. *«Маркетингові стратегії, підприємництво і торгівля: сучасний стан, напрямку розвитку»* – м. Київ, КНУБА, 2023 С. 403.
13. Ковальчук О.Ю., Зозулинець В.В. Дослідження впливу  $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$  на показники кислотостійкості гібридних лужних цементів. *Збірник тез конференції «Будівлі та споруди спеціального призначення»*, - м. Київ, КНУБА, 2023, С. 135-136.
14. Ковальчук О.Ю., Зозулинець В.В. Дослідження процесів структуроутворення кислотостійких цементів на основі гібридних лужних цементів. *Збірник тез «Структуроутворення та руйнування композиційних будівельних матеріалів та конструкцій»*. м. Одеса 27-28 травня 2023р. С. 62-64.
15. Ковальчук О.Ю., Зозулинець В.В. Дослідження фізико-механічних характеристик гібридних лужноактивованих цементів під впливом кислотного середовища. *Збірник тез «Гідротехнічне і транспортне*

будівництво», 2023, ОДАБА, м. Одеса.

16. Ковальчук О.Ю., Зозулинець В.В. Вплив додаткового введення  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  на показники кислотостійкості гібридних лужних цементів. *Будівельні конструкції: теорія і практика* – Вип.12, м. Київ, КНУБА с. 65-72.
17. Kovalchuk O., Zozulynets V. Efficiency of the use of red mud in the development of acid-resistant hybrid alkaline cements. *Ways to Improve Construction Efficiency*, №51 м. Київ, КНУБА, 2023, С. 283-289.
18. Kovalchuk O., Zozulynets V. Comparison of the influence of the type of acidic environment on the properties of acid-resistant alkali-activated cements. *Transfer of Innovative Technologies* Vol.6, No.1 (2023), 46-51.
19. Kovalchuk O., Zozulynets V., Tomczak A., Warsza R., Ruvин O., Grabovchak V. Mix design of acid resistant alkali activated materials for reconstruction of the building constructions damaged by the war. *International journal of conservation science*б Vol 15, 2024, pp. 43-52.

## ABSTRACT

*Zozulynets V.V.* Acid-resistant alkaline cements and composite materials based on them - Qualifying scientific work on manuscript rights.

Dissertation for obtaining the scientific degree of Doctor of Philosophy in specialty 192 "Construction and civil engineering" (19 - Architecture and construction). - Kyiv National University of Construction and Architecture of the Ministry of Education and Science of Ukraine, Kyiv, 2024.

In the dissertation, the effectiveness of using alkali-activated binders in the direction of research on obtaining acid-resistant materials is investigated. As the analysis of the works shows, the attempt to increase the acid resistance of alkali-activated binders is connected both with a decrease in the basicity of calcium hydrosilicates due to the introduction of  $\text{SiO}_2$ -containing phases and with an increase in the phase composition of cement stone of zeolite-like phases due to the introduction

of natural zeolites or  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -containing phases. which contribute to their synthesis. Taking this trend into account, this paper investigated the acid resistance of cement compositions in the systems "ground granulated furnace blast slag - metakaolin - slag - red slime - alkaline component", " ground granulated furnace blast slag - red slime - alkaline component" and " ground granulated furnace blast slag - alkaline component - trisodium phosphate".

For formation stable hydrosilicate and zeolite-like phases, which are characterized acid resistance and provision hydraulic properties was defined correct correlation oxides in system. For this was formed number model ones systems. Research acid-resistant properties conducted by three-factor experiment.

It is determined what increased contents metakaolin (40%) leads to to significant losses strength, then as introduction aspen in quantity 20% practically not affects on strong Indexes. The smallest loss strength in comparable with component compositions are characterized systems with selective input one additional component at in the city metasilicate – 10% and exactly: storage 12 with content aspen – 10% provides strength on 28<sup>th</sup> day, what makes up 39.8 MPa, and storage 14 with content metakaolin – 20% – 38,5 MPa.

The acid resistance of the material was evaluated by the express method by boiling the samples for 1 hour in a 35% solution of sulfuric acid ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Appearance, weight loss after testing and residual strength after testing were selected as evaluation criteria. Received the results testify about positive influence introduction aspen on coefficient acid resistance, then as introduction metakaolin in given quantity leads to to partial or complete to destruction received material. Such way, additional contents aspen from 10 to 20% allows get alkaline activated cement systems with coefficient acid resistance  $K_s=0.81-0.85$ . Mass losses samples after trial not exceeds 0,35%.

To determine the suitability of the obtained cement systems and the effectiveness of their operation over time, as an alternative to the accelerated research method, an additional determination of the acid resistance index of the obtained compositions was carried out. by keeping samples from cement-sand solution (ratio 1:3) in a 5% solution of sulfuric acid ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) for 30 days, after they had previously gained strength for 28 days in Systems with the introduction of 40% metakaolin experienced the greatest

destructive impact. With the minimum content of the alkaline component, which is 8%, the deformation processes occurring in the structure of the hardened artificial stone are characterized by shrinkage, which is 4.86%, in comparison with the samples stored in the new year.

Processes of structure formation acid-resistant alkaline cements were investigated by help scales methods physics-chemical analysis, in particular: derivatographic, thermogravimetric analysis, electronic microscopy, and also x-ray phase analysis. For increase probability recorded neoplasms phase storage neoplasms each compositions evaluated as minimum by three methods analysis. According to from received by the results, you can state, what part neoplasms is located in weakly crystallized (amorphous) condition. Basic endothermic effect connected from selection structurally connected water, contents which fluctuates depending from systems from 10 to 20% by mass. Additional endothermic effects are related from structural changes in composition remnants resource amorphous silica, presented ground trepelom or metakaolin. For confirmation phase composition neoplasms compositions investigated cements was done electronic photomicrographs artificial stone, from which it is clear that in usage mixed siliceous supplements leads to to receiving fine-grained structures material in general dense split structure, providing widely developed the surface neoplasms.

According to the results of previous studies, it was found that the use of a significant content of metakaolin and trepel leads to the emergence of significant disadvantages associated with an increase in the water consumption of the system and a decrease in strength indicators. In order to eliminate these shortcomings, as well as increase the environmental friendliness of the material and assess the possibility of reducing its cost, the possibility of partial replacement of aluminosilicate components with red mud was considered.

Among the various potentially available sources of amorphous silica, the possibility of using red sludge - a large-tonnage waste from the production of primary aluminum according to the Bayer process - attracts considerable attention. On the one hand, the level of its disposal on a global scale does not exceed 1% of new arrivals, so its disposal is an important environmental task, and on the other hand, the presence of

a significant content of alkaline compounds in its composition makes it impossible to use it as part of traditional systems, but it can be valuable a source of raw materials for alkaline materials. Red mud in such systems was used as a source of aluminosilicates, instead, the content of pure silica was increased due to the use of ground ash. To increase the acid resistance properties by increasing the content of the aluminosilicate component, the content of blast furnace granulated slag was limited to 50...73% of the cement mass

In accordance to received results, you can state, what introduction metasilicate in boundaries 10-12% by mass leads to acceleration beginning solidification systems. Additional introduction aspen something slows down this process and brings Indexes terms solidification to regulatory values

According to with by the results of research Indexes strength on compression directly proportional depend from content red mud and quantity alkaline component At this, additional introduction aspen (to10%) leads to improvement indicators strength, however by availability increased quantity meadow in further they can to cause decrease coefficient acid resistance.

In general study strong properties investigated compositions showed, what the largest residual strength are characterized systems from elevated content aluminosilicate component and reduced silicate module systems, what responds theoretical prerequisites. Regarding the indicators of acid resistance, it was established that the use of red mud to replace part of the aluminosilicate component does not lead to a decrease in the resistance of the material to the action of a corrosive environment during boiling. Materials with the highest content of aluminosilicate component with a simultaneous increased content of the silicate component in the system are characterized by the smallest destruction.

In view of agot in literary sources was researched expediency using supplements, presented phosphate sodium, on acid resistant alkaline cements. For assessment impact trisodium phosphate sodium on processes structure formation researched compositions alkaline cements from fixed content metasilicate sodium 10% from masses cement. Contents phosphate in such system was limited on levels 6% by mass. Using bigger quantity supplements has negative effect on kinetics development

strength slag-alkaline systems. In accordance, contents the main aluminosilicate component, presented ground granulated furnace blast slag, constituted 84-90% by mass. Electron microphotographs of the artificial stone were made to confirm the phase composition of neoplasms of the studied cement compositions. The results carried out of research showed, what increase content phosphate sodium in composition investigated systems leads to to formation more dense compact structures neoplasms from low defectiveness structures on difference from fine-grained structures additive-free sample. The results x-ray phase analysis testify about availability products carbonization, coecytus and part to appearance gel silicon acid, which on more late ones stages hardening capable to crystallization and increase acid resistance systems. Simultaneously, availability phosphate groups not fixed for none systems, what testifies to their development and attachment to processes structure formation acid resistant alkaline material on submicrocrystalline levels.

The results research component made up confirm, what percentage contents trisodium phosphate directly proportional affects on indicator PNC and terms solidification systems. Also is being followed minor influence introduction trisodium phosphate on Indexes strength. According to the results of the accelerated method of determining the acid resistance of cement systems, it can be concluded that the introduction of up to 6% trisodium phosphate into the system leads to an increase in the acid resistance coefficient. The best result is obtained with the presence of 2% trisodium phosphate in the component composition, while the acid resistance coefficient is  $K_s = 0,97$ , and the mass loss after the test is within 10%.

The aging method confirms the effectiveness of using trisodium phosphate to increase the acid resistance of alkaline systems. The content of trisodium phosphate in the amount of 2% remains optimal (loss of strength is 15,7%). However, under the conditions of exposure of samples of this composition in an aggressive environment, the presence of deformation processes of expansion in the structure of the material is monitored. The increase in the volume of the tested samples does not exceed 2,5%.

On basis results, what are taken into account advantages and disadvantages previously developed component systems, was conducted optimization percentage content additional components systems (and exactly metakaolin and aspen) and



alkaline component. Such way maximum contents metakaolin in optimized warehouses is 30%, aspen – 10%, and metasilicate – 14%. As and in previous research additional introduction metakaolin and aspen leads to to increase PNC and magnification terms solidification, but in smaller measures. Optimal remains compatible introduction metakaolin and aspen. but their percentage content in quantity 15 and 5% in accordance leads to to receiving the best indicators in comparable with previous research. PNC not exceeds 30%, and deadlines solidification are stored in boundaries regulatory values. Decrease the maximum content metakaolin to 30% and aspen to 15% in one system allowed lower indicator PNC, what leads to increase density structures cement stone and improvement strong characteristics received material. Optimal also remain Indexes made up with selective input one supplements (metakaolin in quantity 15% or aspen – 5%) and, in accordance, increase aluminosilicate component.

A decrease in the percentage content of metakaolin led to an increase in the strength indicators of the developed systems. compositions with a metakaolin content of 15% and a aspen content of 5% are characterized by the best strength indicators. The introduction of metakaolin in the amount of 15% with a metasilicate content of 12% makes it possible to obtain a material with a strength index of 45.8 MPa at 28 days.

By help of mathematical modeling tool was carried out experiment with installation dependencies between strength cement after endurance in 5% solution chloride acid (HCl) and him composition. Analogous processing results conducted and for 5% solution nitrogen acid (HNO<sub>3</sub>). Received value clearly reflect intensity and degree decrease indicators strength on compression in times for component made up, which endured in solutions acids. So, samples which were in 5% solution chloride acid suffered bigger destruction in comparable with samples with nitrogen acid. The highest value of the residual strength for both environments is the composition with the additional introduction of aspen in the amount of 20% with the content of the alkaline component of 12% and in the amount of 10% with the content of metasilicate of 10%. Strength on compression samples, made by data compositions tested after 90 days endurance in solutions chloride and nitrogen acid makes up from 43.1MPa to 45.7MPa and from 47.1MPa to 49.7MPa in accordance.

As for the optimized compositions, according to the previous study, the acidic environment based on hydrochloric acid leads to a greater loss of strength of materials compared to the environment based on nitric acid. The same applies to the increased content of metakaolin. However, the general decrease in the content of natural mineral additives, even in the presence of an increased content of the alkaline component, allows obtaining materials with strength indicators in the range of 33.0 – 44.0 MPa for a 5% solution of hydrochloric acid and 36.0 – 45.0 MPa for a 5% solution of nitric acid for the 90th day of the test.

In general, the results, received on basis conducted research, indicate on that, what lasting endurance samples in aggressive environment with low pH has considerable destructive influence on structure cement stone. After all by score alkaline nature cement systems succumb to reactions neutralization acids and undergo destruction. The smallest indicators losses strength are characterized the following compositions: with additional input  $\text{SiO}_2$  in quantity 20% (residual strength on compression after 90 days endurance in 5% solution  $\text{H}_2\text{SO}_4$  makes up 35.0 MPa) and with minimal content alkaline component – 8% (strength – 38.5 MPa, by those the same conditions.

The introduction of red mud in the amount of 15% with the presence of additional 5%  $\text{SiO}_2$  in the form of aspen to obtain a material with a strength of 47.8 MPa after 90 days of exposure in a 5%  $\text{HNO}_3$  solution. The same composition under the conditions of storage in a 5%  $\text{HCl}$  solution is characterized by a strength indicator of 40.0 MPa. The increased content of red mud ensures the production of material with strength indicators in the range of 30.5 – 39.2 MPa and 30.1 – 37.0 MPa after 90 days of destructive effects of an acidic environment based on nitric and hydrochloric acids, respectively.

For the system "ground granulated furnace blast slag - alkaline component - trisodium phosphate" after 90 days endurance in 5% solution  $\text{N}_2\text{SO}_4$ , the composition with the addition of  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  in the amount of 4% is characterized by the lowest strength loss (25.7%). Then as for solution nitrogen acid difference between values strength not depending from percentage content  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  not exceeds 1.0 MPa. What concerns results after endurance in solution chloride acid, then optimal also is

percentage contents  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  in quantity 4%, what provides strength 41.3MPa. However introduction 6% almost not changes picture (41.0 MPa).

So, according to the results of the dissertation, it was elaborated acid resistant materials on basis hybrid alkaline cements with coefficient acid resistance  $K_s \geq 0,8$ , increased impenetrability and reduced open porosity for application in products and constructions generally construction and special appointment. Defined influence component composition on physics-mechanical characteristics and Indexes acid resistance hybrid alkaline activated cement systems, and singled out regularities their structure formation. Optimized component make up developed systems for software improved operational characteristics received material. Defined optimal contents supplements metakaolin (to 15%) and aspen (to 10%), what provides are elevated Indexes acid resistance cement systems. Confirmed possibility partial replacement aluminosilicate components on red mud (departure production aluminum) for receiving alkaline cements with elevated indicators acid resistance. Detected, what introduction to 30% red mud gives be able to get material with strength 46.0 MPa after 360 days endurance in 5% solution sulfuric acid.

Confirmed possibility increase indicator acid resistance alkaline cements by introduction  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . After long-term exposure, samples with a  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  content of 4% are characterized by the best strength indicators both when stored in a dry environment and under the influence of an acidic environment. The residual compressive strength in this case is 41.5 MPa.

## ЗМІСТ

		С.
ВСТУП .....		22
РОЗДІЛ 1	СТАН НАУКОВОЇ РОЗРОБКИ ТЕМИ ТА ТЕОРЕТИЧНІ ПЕРЕДУМОВИ ДОСЛІДЖЕНЬ .....	32
1.1.	Традиційні кислотостійкі цементи .....	32
1.2.	Перспективи використання лужних в'язучих речовин, як основи для кислотостійких цементів .....	32
1.3.	Можливість отримання кислотостійких цементів шляхом модифікації лужних в'язучих речовин .....	39
1.3.1.	Модифікація мінеральними добавками природного походження .....	41
1.3.2.	Модифікація мінеральними добавками техногенного походження .....	46
1.4.	Теоретичні передумови, наукова гіпотеза, мета та задачі досліджень .....	52
РОЗДІЛ 2	ХАРАКТЕРИСТИКА СИРОВИННИХ МАТЕРІАЛІВ ТА МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕНЬ .....	55
2.1.	Характеристика вихідних матеріалів .....	55
2.2.	Методи досліджень .....	58
РОЗДІЛ 3	ВЗАЄМОЗВ'ЯЗОК ВЛАСТИВОСТЕЙ І ПРОЦЕСІВ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ КИСЛОТОСТІЙКИХ ЛУЖНИХ ЦЕМЕНТІВ .....	60
3.1.	Розробка складів гібридних лужних цементів з підвищеними показниками кислотостійкост .....	60
3.1.1.	Система «доменний гранульований шлак – лужний компонент – метакаолін - трепел» .....	60
3.1.2.	Система «доменний гранульований шлак – лужний компонент – червоний шлам» .....	73

3.1.3.	Система «доменний гранульований шлак – лужний компонент – тринатрій фосфат» .....	80
3.2.	Оптимізація складів кислотостійкого лужного цементу в залежності від властивостей та умов структуроутворення ...	88
3.3.	Висновки по розділу .....	97
РОЗДІЛ 4	ДОСЛІДЖЕННЯ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КИСЛОТОСТІЙКИХ БЕТОНІВ .....	98
4.1.	Вплив виду кислотного середовища на фізико-механічні показники кислотостійких бетонів .....	98
4.2.	Розвиток показників міцності у часі гібридних лужних цементів з підвищеними показниками кислотостійкості .....	112
4.3.	Висновки по розділу .....	124
РОЗДІЛ 5	ДОСЛІДНО-ПРОМИСЛОВЕ ВПРОВАДЖЕННЯ .....	125
5.1.	Дослідно-промислова апробація кислотостійких лужних цементів і матеріалів на їх основі .....	125
5.2.	Висновки по розділу .....	127
ВИСНОВКИ .....		128
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .....		129
Додаток А	Акт промислової апробації .....	137

## ВСТУП

**Актуальність роботи.** На сьогоднішній день отримання довговічних будівельних матеріалів є одним з пріоритетних завдань в будівельній індустрії. Досить часто руйнування будівельних матеріалів відбувається через наявність в експлуатаційному середовищі кислот та їх залишків. Саме тому в будівельному матеріалознавстві було створено кислотостійкі цементи та матеріали на їх основі. В якості в'язучої речовини для таких матеріалів використовується калієве та натрієве рідке скло, тому кислотостійкість такого штучного каменю не викликає сумнівів. Однак при дії слабких розчинів мінеральних кислот чи води відбувається вилугування рідкого скла, не зв'язаного кремнійфторидом натрію, і міцність матеріалу різко знижується. Це говорить про чутливість бетонів на основі традиційних кислотостійких в'язучих речовин до умов експлуатаційного середовища, а саме до його рН. При зміні рН на нейтральне чи лужне – розчинність новоутворень зростає, що призводить до руйнування штучного каменю.

Дослідження розчинності та корозійної стійкості низькоосновних мінералів показало їх перспективність у порівнянні з високоосновними новоутвореннями, що передбачає можливість створення цілого ряду в'язучих речовин підвищеної кислотостійкості з використанням низькоосновних систем, до яких відносяться лужні в'язучі речовини. Підсумовуючи вище наведене, актуальність проведених досліджень в напрямку розробки гібридних лужних кислотостійких цементів, чому і присвячена дана дисертаційна робота, обумовлюється вирішенням важливої науково-технологічної проблеми світового і вітчизняного рівня в потребі отримання кислотостійких властивостей отриманих матеріалів.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконувалась відповідно до держбюджетної теми Міністерства освіти і науки України № 1ДБ-2022 «Розробка кислотостійких гібридних лужних цементів в системі  $R_2O - CaO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$  і матеріалів на їх основі з підвищеними експлуатаційними характеристиками» (2022-2023 рр., № державної реєстрації 0122U001199) та № 4ДБ-2019 «Розробка

технологічних методів запобігання та припинення лужної корозії бетону в умовах використання реакційно здатних заповнювачів» (2019-2021 рр., № державної реєстрації 0119U002580).

**Мета роботи і задачі дослідження.** *Метою дисертаційної роботи є розробка кислотостійких матеріалів на основі гібридних лужних цементів в системі  $R_2O - RO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$  підвищеної непроницності для застосування у виробках і конструкціях загально будівельного та спеціального призначення.*

*Основні завдання:*

- дослідити фізико-хімічні умови синтезу кислотостійких фаз на основі гібридних лужних цементів у системі  $R_2O - RO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ ;

- отримати оптимальні склади кислотостійких лужних цементів і виявити механізм управління процесом структуроутворення штучного каменю на мікро- і макрорівнях в напрямку підвищення ступеню його кислотостійкості;

- вивчити вплив модифікаторів різної природи на технологічні та фізико-механічні властивості оптимальних складів кислотостійких лужних цементів;

- проаналізувати вплив технологічних параметрів на особливості процесу тверднення кислотостійких лужних цементів;

- дослідити вплив виду кислотного середовища на основні фізико-механічні характеристики розроблених складів цементів та вивчити основні фізико-механічні характеристики розроблених складів кислотостійких лужних цементів в напрямку забезпечення збереження їх властивостей протягом часу експлуатації.

- провести дослідно-промислову апробацію розробленого матеріалу та вивчити його фізико-механічні та експлуатаційні показники.

*Об'єкт дослідження* – матеріали на основі гібридних лужних цементів, які в процесі експлуатації піддаються впливу дії агресивних (кислотних) середовищ.

*Предмет дослідження* – процеси направленою структуроутворення штучного каменю на основі гібридних лужних цементів, а також формування його мікро- та макроструктури, з метою підвищення корозійної стійкості та довговічності.

**Методи досліджень.** Експериментальні результати отримано із застосуванням комплексу сучасних методів фізико-хімічного аналізу: рентгенофазового (РФА), диференціально-термічного (ДТА), растрової електронної мікроскопії. Визначення реологічних, фізико-механічних та спеціальних (кислотостійкість) властивостей досліджуваних бетонних сумішей та бетонів здійснювалось за стандартними методиками згідно з чинними нормативними документами.

**Наукова новизна результатів дослідження** полягає:

– у вивченні процесів структуроутворення цементів в системі  $R_2O-RO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ , з метою синтезу кислотостійких фаз у нормальних умовах та взаємозв'язку їх з властивостями штучного каменю, які, на відміну від відомих процесів структуроутворення силікатних та алюмосилікатних матеріалів, дозволяють визначити нові підходи з напрямку розвитку формування мінеральних або органо-мінеральних структур і комплексів з заданими властивостями, а також у модифікації технології виготовлення матеріалів на їх основі;

– у дослідженні особливостей впливу формування структури цементної матриці з підвищеною кислотостійкістю. Запроваджено його коригування за допомогою використання добавок різної природи, що, на відміну від відомих напрямків досліджень, дозволяє визначити залежності і закономірності управління процесами структуроутворення та запровадить можливість направлено формувати склади і технологічні принципи побудови таких матеріалів.

**Практичне значення отриманих результатів:**

- розроблено механізм управління процесом структуроутворення лужних кислотостійких цементів у нормальних умовах в напрямку забезпечення їх технологічних властивостей;

- досліджено вплив якісних параметрів агресивних середовищ на експлуатаційні властивості розроблених складів лужних кислотостійких цементів;

- досліджено вплив компонентного складу системи на експлуатаційні



властивості розроблених складів лужних кислотостійких цементів;

- вивчено експлуатаційні характеристики матеріалів на основі розроблених складів лужних кислотостійких цементів у часі.

**Особистий внесок здобувача** полягає у виконанні експериментальних досліджень, обробці отриманих результатів та впровадженні розроблених матеріалів у виробництво, що відображено у наукових працях:

1. Ковальчук О.Ю., Зозулинець В.В. Виробництво вібропресованих виробів на основі червоного шламу з використанням лужних цементів. *Збірник тез конференції «Build-master-class-2019»*, Київ, КНУБА. С/ 174-175.  
- визначено об'єкт мету та задачі досліджень, запропоновано варіанти отримання ефективних будівельних матеріалів на основі червоного шламу.
2. Boiko O., Zozulynets V., Ivanychko V., Kovalchuk O. (2019). Alkali activated concretes mix design using red mud as an active aggregate. *Technology audit and production reserves*, – 2019. - №5/3 (49). – С.15-21.  
- визначено об'єкт дослідження, а саме композиції звичайних лужноактивованих бетонів з використанням червоного шламу як активного заповнювача. Виокремлено оптимальні показники функціональних властивостей бетону з використанням червоного шламу, що дає змогу підтвердити довговічність та екологічність такого матеріалу. Проведено радіаційну стійкість лужних бетонів на основі червоного шламу та встановлено, що цей бетон із вмістом шламу до 40 % (від маси бетону) відноситься до I класу за класифікацією будівельних матеріалів і може бути використаний для всіх види конструкції без обмежень.
3. Ковальчук О.Ю., Зозулинець В.В. Розробка кислотостійких гібридних лужних цементів і матеріалів на їх основі з підвищеними експлуатаційними характеристиками. *Збірник тез конференції «Build-master-class-2020»*, Київ, КНУБА. С/ 164-165.  
- наведено особливості розробки кислотостійких гібридних лужних

цементів і матеріалів на їх основі з підвищеними експлуатаційними характеристиками.

4. Ковальчук О.Ю., Зозулинець В.В. Методи підвищення кислотостійкості лужних цементів та композиційних матеріалів на їх основі. *Тези міжн. Наук.-практ. Конференції молодих науковців, аспірантів та здобувачів вищої освіти «Проблеми та перспективи розвитку сучасної науки»*. м. Рівне, НУВГП, 13-14 травня 2021 р., стор.20-22.  
- визначено методи підвищення кислотостійкості лужних цементів та композиційних матеріалів на їх основі.
5. Зозулинець В.В. Розробка кислотостійких матеріалів на основі лужних в'язучих речовин. *Збірник тез конференції «Build-master-class-2021»*, - м. Київ, КНУБА, 2021, С. 152-153.  
- висвітлено нове наукове знання щодо отримання кислотостійких гібридних лужних цементів за рахунок комплексного підходу який включає: з одного боку – зниження основності лужноактивованої системи (формування низькоосновних гідросилікатів (CSH)), а з іншого формування стійких цеолітоподібних фаз (HASH) в структурі затверділого штучного каменю.
6. Ковальчук О.Ю., Зозулинець В.В. Розробка кислотостійких лужних цементів з використанням золи виносу. *Тези доповідей 9-ї міжнародної науково-практичної конференції «Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд та будівель на залізничному транспорті»* 17-19 листопада 2021, м. Харків, С. 217-218.  
- викладено основні положення стосовно отримання кислотостійких матеріалів на основі лужноактивованих систем.
7. P. V. Krivenko, O. Kovalchuk. V.Zozulynets. Alternative binders - high volume bauxite red mud alkali activated cements and concretes. *Recycled Concrete Technologies and Performance* (Chapter 9), Woodhead Publishing, 2022, 283-304p. ISBN: 978-0-323-85210-4. (Scopus)  
- наведено рецептури цементу, що базуються на принципах побудови композиції лужноактивованих цементів, встановлених вченими НДІ

в'язучих матеріалів і матеріалів імені В.Д. Глуховського Київського національного університету будівництва і архітектури, Київ, Україна з урахуванням ролі алюмосилікатної фази в процесах гідратації та твердіння. Розглянуто особливості структурної фази та розроблений підхід до управління процесами структуроутворення в затверділому цементному тісті (цементному камені) під час процесів диспергування, поліконденсації та кристалізації. Результати досліджень показали можливість отримання високооб'ємних червоних шламів (залишок бокситів) лужноактивованих цементів з високими показниками включення червоного шламу в склад цементу, що досягає 25...70% від маси цементу.

8. Ковальчук О.Ю., Зозулинець В.В. Дослідження кислотостійкості гібридних лужних цементів нормального тверднення. *Містобудування та територіальне планування*, – м. Київ, КНУБА, 2022, С. 189-197.

- представлено дослідження, які доводять можливість отримання кислотостійких матеріалів, що здатні тверднути у нормальних умовах, а також можливість часткової заміни кондиційних алюмосилікатних матеріалів на алюмосилікати техногенного походження, зокрема, на червоний шлам виробництва алюмінію. Зниження основності системи дозволяє підвищити коефіцієнт корозійної стійкості матеріалу до дії кислотного середовища до 88%.

9. Ковальчук О.Ю., Зозулинець В.В. Перспектива розробки кислотостійких гібридних цементів на основі лужноактивованих в'язучих речовин. *Ways to Improve Construction Efficiency*, м. Київ, КНУБА, 2022, С. 15-21.

- наведено основні принципи дослідження в напрямку розробки кислотостійких гібридних лужноактивованих систем. Проведено змістовний аналіз літературних джерел та виокремлено пріоритетність низькоосновних гідросилікатів кальцію для забезпечення стійкості до впливу дії агресивних середовищ.

10. Ковальчук О.Ю., Зозулинець В.В. Підбір складу лужноактивованих в'язучих речовин з підвищеною кислотостійкістю. *Збірник тез*

конференції «Маркетингові стратегії, підприємництво і торгівля: сучасний стан, напрямку розвитку» – м. Київ, КНУБА, 2022 С. 415-419.

- наведено основні принципи підбору компонентного складу цементу для забезпечення підвищеного показника кислотостійкості матеріалу, виготовленого на його основі.

11. Ковальчук О.Ю., Зозулинець В.В. Розробка складів кислотостійких цементів на основі лужноактивованих в'язучих речовин з використанням червоного шламу. *Збірник тез конференції «Build-master-class-2022»*, - м. Київ, КНУБА, 2022. С 156-157.

- досліджено склади кислотостійких цементів на основі лужноактивованих в'язучих речовин з використанням червоного шламу.

12. Ковальчук О.Ю., Зозулинець В.В. Дослідження впливу дії розчину  $H_2SO_4$  на кислотостійкі лужні цементи виготовлені з використанням червоного шламу. *«Маркетингові стратегії, підприємництво і торгівля: сучасний стан, напрямку розвитку»* – м. Київ, КНУБА, 2023 С. 403.

- виокремлено особливості методології дослідження кислотостійкості розроблених матеріалів та наведено основні характеристики отриманих композицій.

13. Ковальчук О.Ю., Зозулинець В.В. Дослідження впливу  $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$  на показники кислотостійкості гібридних лужних цементів. *Збірник тез конференції «Будівлі та споруди спеціального призначення»*, - м. Київ, КНУБА, 2023, С. 135-136.

- досліджено вплив тринатрій фосфату на основні фізико-механічні показники кислотостійких гібридних лужних цементів.

14. Ковальчук О.Ю., Зозулинець В.В. Дослідження процесів структуроутворення кислотостійких цементів на основі гібридних лужних цементів. *Збірник тез «Структуроутворення та руйнування композиційних будівельних матеріалів та конструкцій»*. м. Одеса 27-28 травня 2023р. С. 62-64.

- досліджено особливості процесів структуроутворення кислотостійких цементів на основі гібридних лужних цементів.

15. Ковальчук О.Ю., Зозулинець В.В. Дослідження фізико-механічних характеристик гібридних лужноактивованих цементів під впливом кислотного середовища. *Збірник тез «Гідротехнічне і транспортне будівництво»*, 2023, ОДАБА, м. Одеса.

- досліджено фізико-механічні характеристики гібридних лужноактивованих цементів під впливом кислотного середовища.

16. Ковальчук О.Ю., Зозулинець В.В. Вплив додаткового введення  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  на показники кислотостійкості гібридних лужних цементів. *Будівельні конструкції: теорія і практика* – Вип.12, м. Київ, КНУБА с. 65-72.

- встановлено вплив фосфатної солі, на прикладі тринатрій фосфату ( $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ), на показник кислотостійкості гібридних лужноактивованих цементів. було розроблено ряд модельних систем на основі доменного гранульованого шлаку та лужного компоненту з використанням фосфатної солі з різним її відсотковим вмістом. Таким чином, об'єктом дослідження є шлаколужна система доменний гранульований шлак – лужний компонент (представлений метасилікатом натрію п'ятиводним) – тринатрій фосфат». В ході досліджень було здійснено визначення основних фізико-механічних характеристик розроблених складів та проведено аналіз результатів. Визначення показника кислотостійкості ( $K_c \geq 0,8$ ) підтвердило доцільність застосування  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  при виготовленні кислотостійких лужно-активованих цементів

17. Kovalchuk O., Zozulynets V. Efficiency of the use of red mud in the development of acid-resistant hybrid alkaline cements. *Ways to Improve Construction Efficiency*, №51 м. Київ, КНУБА, 2023, С. 283-289.

- наведено ефективність використання червоного шламу як додаткового джерела алюмосилікатного компонента техногенного походження у виробництві лужноактивованих цементів підвищеної кислотостійкості. У ході досліджень визначено параметри тіста нормальної щільності, терміни тужавіння та міцність для розроблених систем. Пряме

визначення показника кислотостійкості також проводили двома методами: прискореним та тривалим старінням зразків. Таким чином визначено основні фізико-механічні характеристики розроблених сполук та проаналізовано результати.

18. Kovalchuk O., Zozulynets V. Comparison of the influence of the type of acidic environment on the properties of acid-resistant alkali-activated cements. *Transfer of Innovative Technologies* Vol.6, No.1 (2023), 46-51.

- досліджено кислотостійкість матеріалів, розроблених на основі гібридних лужноактивованих цементів, з врахуванням результатів, отриманих в ході попередніх досліджень, спрямованих у цьому напрямку. Це безпосередньо стосується композиційних складів отриманих цементів. У ході даного дослідження проведено порівняльну характеристику впливу типу агресивного середовища на процеси структуроутворення цементного каменю та утворення кислотостійких фаз.

19. Kovalchuk O., Zozulynets V., Tomczak A., Warsza R., Ruvin O., Grabovchak V. Mix design of acid resistant alkali activated materials for reconstruction of the building constructions damaged by the war. *International journal of conservation science* Vol 15, 2024, pp. 43-52. (Scopus)

- наведено результати розробки лужноактивованих матеріалів, стійких у кислотному середовищі. Такі матеріали можуть бути використані в якості основних матеріалів для реконструкції житлових і промислових будівель, що зазнали впливу кислотного забруднення або умов експлуатації. Показана можливість отримання цементу, активованого лугом, придатного для використання в умовах нормального твердіння, що відповідає вимогам до звичайних цементів (міцність при стиску до 60 МПа, час початкового схоплювання більше 45 хвилин, коефіцієнт кислотостійкості більше 0,8). Такі результати дають можливість розробляти кислотостійкі ремонтні суміші для реконструкції та різного застосування.

**Апробація результатів дисертації.** Основні положення висвітлені на міжнародних науково-практичних конференціях «Build-Master-Class-2019» (Київ, 2019), «Build-Master-Class-2020» (Київ, 2020), «Build-Master-Class-2021» (Київ, 2021), «Build-Master-Class-2022» (Київ, 2022) «Проблеми та перспективи розвитку сучасної науки» (Рівне, 2021), «Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд та будівель на залізничному транспорті» (Харків, 2021 р.), «Маркетингові стратегії, підприємництво і торгівля: сучасний стан, напрямки розвитку» (Київ, 2022, 2023), «Будівлі та споруди спеціального призначення» (Київ, 2023) «Структурування та руйнування композиційних будівельних матеріалів та конструкцій» (Одеса, 2023), «Гідротехнічне і транспортне будівництво» (Одеса, 2023).

**Публікації.** За темою дисертації опубліковано 19 наукових праць, з них 6 – у наукових фахових виданнях України; 2 публікації у періодичних наукових виданнях інших держав, які включені до міжнародних наукометричних баз; 11 – у матеріалах доповідей міжнародних конференцій.

**Структура і обсяг дисертації.** Дисертаційна робота викладена на 106 сторінках друкованого тексту основної частини, яка складається зі вступу, 5 розділів та висновків. Повний обсяг дисертації становить 137 сторінок і включає 30 рисунків, з них 12 рисунків на окремій сторінці, 30 таблиць, з них 7 таблиць на окремій сторінці, список використаних джерел із 69 найменувань на 7 сторінках та 1 додаток на 1 сторінці.

# РОЗДІЛ 1

## СТАН НАУКОВОЇ РОЗРОБКИ ТЕМИ ТА ТЕОРЕТИЧНІ ПЕРЕДУМОВИ ДОСЛІДЖЕНЬ

### 1.1. Традиційні кислотостійкі цементи

Стрімкий розвиток сучасних технологій вимагає від промислових комплексів швидкого оновлення, переоснащення та адаптації до потреб як вітчизняного, так і світового ринку. З кожним днем створюється все більша кількість товарів і послуг, які надаються для покращення рівня життя та вдосконалення умов праці. Однак все ще існують підприємства, які потребують підвищеної уваги через відсутність ефективних матеріалів для повноцінного забезпечення експлуатаційних характеристик окремих приміщень чи будівель загалом. Мова йде про об'єкти харчової та хімічної промисловості, які потребують постійного ремонту та реконструкції через шкідливий вплив експлуатаційного середовища на наявні там будівельні матеріали. Адже в ході роботи дані підприємства стикаються з агресивним впливом кислот та їх залишків.

Портландцемент і його різновиди при твердненні утворюють кальцієві сполуки ( $\text{CH}$ ;  $\text{CSH}$ ;  $\text{C}_3\text{AH}_6$ ;  $\text{C}_2\text{AH}_8$ ;  $\text{C}_2\text{FH}$ ,  $\text{C}_3\text{A}\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot \text{H}_{32}$  та ін.), які за своєю хімічною природою не можуть протидіяти кислотній агресії, взаємодіють з кислотами і утворюють розчинні сполуки. Між тим в хімічній і інших галузях промисловості існує необхідність в кислототривких цементах для сполучення штучних хімічно стійких виробів в конструкції, для влаштування захисних покриттів і т.ін. Для цього хімічна природа цементу повинна бути іншою, відрізнятися від кальцієвих цементів.

Найбільшого поширення в застосуванні знайшли кислототривкі цементи на основі кварцу, кремнефторинного натрію та силікату натрію, в яких основною структуроутворюючою сполукою є кремнегель  $\text{SiO}_2$ , тобто речовина кислої природи, спорідненої речовині зовнішньої дії.

В кислототривкому цементі в якості компоненту штучного (промислового)



походження, що виконує структуроутворюючі функції, використовується рідинне скло з відповідними регламентованими властивостями. Але за рахунок можливостей отримання речовин різного складу при виробництві рідинного скла і відповідно різних властивостей таких продуктів рідинне скло використовується не тільки як складова кислототривких цементів, але і як самостійна в'язуча речовина досить широкого призначення [1].

Рідинне скло є тільки одним із компонентів кварцового кремнефторидного кислототривкого цементу, який досить складний як за хімічною характеристикою, так і технологією з врахуванням багатofакторного впливу на формування властивостей. В повітряно-сухих умовах така суміш утворює міцний штучний камінь, який здатний створювати опір багатьом мінеральним та органічним кислотам, але при постійній дії води бетони і розчини на такому цементі руйнуються [2].

Замість кварцового піску до складу кислототривкого цементу можна вводити інші кислотостійкі порошки, отримані тонким помелом таких порід, як андезит, базальт, граніт, діабаз, кварцит і та ін., які характеризуються втратою маси при кип'ятінні в кислоті не більше 7%.

Для замішування цементу зазвичай використовують розчин силікату натрію густиною  $1,34...1,38 \text{ г/см}^3$  в кількості 25...30% від маси піску або в такій же кількості розчин силікату калію густиною  $1,40 - 1,56 \text{ г/см}^3$ .

Тверднення кислототривкого кварцового кремнефторидного цементу протікає в результаті складних фізико-хімічних процесів, при яких виділяється гель ортокремнієвої кислоти, який поступово кристалізується, що цементує частинки наповнювача (заповнювача) і забезпечує високу кислотостійкість. Слід зазначити, що натрієві і калієві рідинні стекла за своєю хімічною природою як солі сильних основ і слабких кислот здатні до гідролітичної дисоціації. Гідроліз може розпочатися під дією багатьох кислот, які викликають суттєве зменшення рН і виділення кремнегелю. Встановлено, що не зв'язане кремнефторидним натрієм рідинне скло легко вилугується водою і кислотами слабкої концентрації. Саме тому рекомендується використовувати скло з модулем  $n > 2,5$  та значну за масою до цементу добавку  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ . При виборі оптимального

значення силікатного модуля рідинного скла враховують, що з підвищенням модуля збільшується водовміст скла, який негативно впливає на хімічну стійкість затверділого цементу. В той же час повинна бути забезпеченою оптимальна в'язкість розчину, яка теж залежить від водовмісту. Оптимальне значення модуля, при якому досягається висока міцність і хімічна стійкість знаходиться в межах  $n = 2,8 - 3,3$  при достатній водостійкості. Відомо, що коефіцієнт водостійкості кислототривкого цементу становить  $< 0,75$ , але важливо, що він був стабільним і не зменшувався після тверднення в часі.

Суттєве значення в процесі тверднення має щільність структури каменю, який утворюється. Висока щільність забезпечує мінімальну проникність кислототривких розчинів і бетонів для уникнення дифузії кислот. Плавикова кислота, що утворюється при гідролізі і твердненні, здатна перевести кремнієву кислоту в легкий  $\text{SiF}_4$ , що сприяє підвищенню проникності розчину або бетону. Саме тому в кислототривкому матеріалі, призначеному для експлуатації в середовищі висококонцентрованої мінеральної кислоти, слід зменшувати порівняно зі стехіометричним розрахунком вміст  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ . Для експлуатації в умовах попереминої дії кислоти і води кількість добавки-отверджувача повинна відповідати стехіометричному відношенню в залежності від маси, модуля і концентрації рідинного скла.

Інтенсифікації процесу тверднення сприяє додаткова участь в ньому силікогеля, який вводиться в кількості до 5%, або подібної речовини з високим вмістом водного кремнезему. Взаємодія  $\text{SiO}_2$  з вільним лугом розчину призводить до утворення силікату натрію і різкого зменшення його розчинності у воді. Відповідно збільшується кислототривкість матеріалу.

Кислототривкий цемент на калієвому склі твердне повільніше, ніж на натрієвому. Але кислототривкі розчини на калієвому склі після кип'ятіння в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  характеризуються більш високими показниками міцності і кислотостійкості.

Властивості кислототривкого кварцового кремнефторидного цементу, як свідчать наведені вище дані, визначаються багатьма факторами. Вплив цих факторів підпорядковується, перш за все, забезпеченню максимальної

кислототривкості матеріалу або виробу на основі такого цементу. Кислототривкість цементного порошку визначається його кип'ятінням в 40%-ному розчині сірчаної кислоти за витратами не більше 7% маси проби. Міцність при розтягу зразків 28 – добового повітряного тверднення після кип'ятіння впродовж 1 год в 40%-ному розчині сірчаної кислоти повинна бути не менше 2 МПа, а зниження міцності після кип'ятіння не допускається вище 10%. Кислототривкий кварцовий цемент нестійкий до дії фтористоводневої і кремнефтористоводневої кислот, в яких розчиняється кремнезем, а також до лугів.

Використовувати цемент в середовищі органічних кислот можливо після попередньої перевірки. Неприпустиме застосування цементу у будівництві та відновленні будівель харчової промисловості за причини токсичності кремнефторидного натрію, який може вплинути на якість харчових продуктів або сировини для них [3, 4].

До загально-технічних властивостей кислототривкого кварцового кремнефторидного цементу відносяться:

- дисперсність характеризується залишком на ситі №008 не більше 10%;
- початок тужавлення цементу І типу повинен наступати не раніше 40 хв., ІІ типу – 20 хв., кінець тужавлення для обох типів цементу повинен наступати не пізніше 8 год. від початку замішування.;
- міцність при стиску в зразках 1:3 пластичної консистенції після сушіння досягає 60 МПа, при розтягу 5,0 – 5,5 МПа; трамбовані зразки такої ж суміші жорсткої консистенції характеризуються міцністю при стиску до 100 МПа, при згині до 13,0 МПа;
- адсорбційна здатність зразків до гасопоглинання за стандартною методикою не повинна перевищувати 17% .

Враховуючи вищенаведене, кислотостійкість штучного каменю на основі традиційних кислотостійких цементів не викликає сумнівів. Проте існуючі кислотостійкі будівельні матеріали мають ряд недоліків, що значно знижує ефективність їх використання. Так при дії слабких розчинів мінеральних кислот чи води відбувається вилуговування рідкого скла не зв'язаного

кремнійфторидом натрію і міцність матеріалу різко знижується. Це говорить про чутливість бетонів на основі традиційних кислотостійких в'язучих речовин до умов експлуатаційного середовища, а саме до його рН. При зміні рН на нейтральне, чи лужне – розчинність новоутворень зростає, що призводить до руйнування каменю. Це обумовлює потребу в розробці нових матеріалів, що характеризуватимуться підвищеними показниками кислотостійкості.

## **1.2. Перспективи використання лужних в'язучих речовин, як основи для кислотостійких цементів**

Кислотостійкість стає все більш важливою властивістю для цементних матеріалів через широкий спектр застосувань, де вони піддаються впливу агресивних кислотних середовищ. Окрім вищенаведених до них належать каналізаційні системи, сільськогосподарське середовище, нафтові свердловини, кислотні опади та багато іншого. Відомо, що звичайні в'язучі на основі портландцементу чутливі до кислотного впливу через хімічну природу їх основних гідратованих фаз (тобто C-S-H,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , AFm і AFt). В'язучі, активовані лугом, є альтернативою з низьким вмістом вуглецю та мають потенціал для зменшення викидів вуглецю в цементному та бетонному секторах. На сьогоднішній день широкомасштабне застосування зв'язуючих, активованих лугом, було обмеженим. Однією зі сфер, де вони, здавалося, продемонстрували кращу продуктивність порівняно з традиційними в'язучими на базі портландцементу, є кислотна атака [5-7].

Традиційні матеріали на основі портландцементу є нестійкими до впливу дії агресивного середовища, перш за все через наявність вільного портландиту ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), високоосновних гідросилікатів кальцію та еtringіту в структурі затверділого цементного каменю.

Саме тому виникає потреба у створенні матеріалу, який буде володіти підвищеною кислотостійкістю, на ряду зі збереженням міцності, морозостійкості та водонепроникності.

Рішенням даної проблеми займаються як вітчизняні, так і закордонні вчені

за трьома основними напрямками [8]: перший – підвищення кислотостійкості штучного каменю на основі традиційного портландцементу неорганічними та органічними модифікаторами [9-11]; другий – пошук альтернативних ініціаторів тверднення кислотостійких композицій на основі водних розчинів лужних силікатів – заміна кремнійфторидного натрію іншими ініціаторами тверднення, наприклад, поліфосфатами алюмінію, а також модифікація силікатів органічними комплексами [12-14]; третій – використання для формування кислотостійких лужних в'язучих речовин [15, 16].

Перший напрямок вирішення проблеми забезпечення кислотостійкості матеріалів на основі портландцементу шляхом його модифікації неорганічними та органічними добавками [9, 10] широко досліджений вченими. Основним недоліком даного напрямку є часткова зміна структуроутворення матеріалу у напрямку зниження вмісту високорозчинних новоутворень, проте це не вирішує головну проблему – низьку кислотостійкість силікатів кальцію [11].

Другий напрямок забезпечення кислотостійкості полягає у модифікації розчинів силікатів органічними комплексами [12] та заміні кремнійфторидного натрію іншими ініціаторами тверднення [13] і є менш вивченим науковцями. Проблемою є часткова зміна процесу структуроутворення штучного каменю, проте тверднення водних розчинів силікатів проходить через утворення гелю ортокремнієвої кислоти, який поступово кристалізується, який відбувається повільно з залишками водних силікатів, що піддаються гідролітичній дисоціації, знижуючи стійкість штучного каменю при зниженні концентрації кислот [14] в середовищі.

Третій напрямок вирішення проблеми забезпечення кислотостійкості матеріалів є використання лужних в'язучих речовин на основі різних їх класів від шлаколужних цементів [15] до геополімерів [16], що принципово відрізняється від попередніх напрямку – структуроутворенням штучного каменю з формуванням кислотостійких гідратних фаз.

Цементні матеріали мають лужну природу. Як наслідок, вони схильні до реакції нейтралізації кислотами та можливого псування. Серед існуючих

в'яжучих матеріалів кислотостійкість цементу з сульфоалюмінату кальцію (CSA) недостатньо вивчена. Крім того, фазовий склад цементу CSA значно змінюється, щоб відобразити його експансивні та неекспансивні характеристики. У роботі [17-19] вплив хімічного складу на кислотостійкість оцінюється з точки зору здатності нейтралізувати кислоту (ANC) або споживання кислоти, забезпечуючи новий підхід до оцінки довговічності цементів CSA в середовищі з низьким рН.

Дослідження розчинності та корозійної стійкості низькоосновних мінералів показало їх перспективність у порівнянні з високоосновними, що передбачає можливість створення цілого ряду в'яжучих підвищеної кислотостійкості з використанням низькоосновних в'яжучих систем до яких відносяться лужні в'яжучі речовини.

Цінність лужноактивованих в'яжучих речовин та матеріалів на їх основі вже давно підтверджена світовими тенденціями розвитку будівельної галузі. Адже вони представляють собою не тільки альтернативу традиційному портландцементу, а й характеризуються цілою низкою спеціальних властивостей, особливо за умови проведення відповідних модифікацій компонентних складів даних цементів. Однією з основних властивостей, характерних для лужноактивованих в'яжучих речовин, є стійкість до впливу агресивних середовищ [20, 21].

На відміну від портландцементу, фазовий склад лужноактивованих в'яжучих речовин характеризується присутністю низькоосновних гідросилікатних фаз і цеолітоподібних новоутворень та змінюється в широкому інтервалі новоутворень системи  $\text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ , які розділяють як висококальцієві, середньокальцієві (гібридні) та низькокальцієві (геополімери) [22, 23]. З підвищенням у складі цементного каменю цеолітоподібних фаз системи  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  мікроструктура покращується, що призводить до підвищення довговічності [24, 25].

Вищенаведене підтверджує пріоритетність напрямку та перспективність використання лужноактивованих в'яжучих речовин як основи для отримання кислотостійких матеріалів.

### 1.3. Можливість отримання кислотостійких цементів шляхом модифікації лужних в'язучих речовин

Що стосується кислотостійкості лужноактивованих в'язучих (ААС), то вона переважно пов'язана як зі спробою зниження основності гідросилікатів кальцію за рахунок введення  $\text{SiO}_2$ -вміщуючих фаз, так і з підвищенням у фазовому складі цементного каменю цеолітоподібних фаз за рахунок введення природних цеолітів або  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -вміщуючих фаз, які сприяють їх синтезу. Це обумовлюється комплексним підходом для отримання заданого співвідношення між оксидами  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{R}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{RO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  в лужній системі. Найбільш доцільним при цьому є вивчення впливу модифікаторів різної природи, виду кислотного середовища, а також технологічних параметрів на особливості процесу тверднення та основні фізико-механічні властивості оптимальних складів кислотостійких лужних цементів.

Сприятливим до безпосереднього впливу кислотних атак є матеріали які використовуються не тільки в промислових зонах, а й в каналізаційних трубах, що може значно пошкодити інфраструктуру стічних вод. У дослідженні [26] розглядається вплив використання як мінеральних, так і полімерних добавок на міцність на стиск і стійкість до впливу сірчаної та соляної кислот на модифіковані розчини. Цемент замінили на 10% і 15% метакаоліну і 5% двох полімерних порошоків: етиленвінілацетатного і полівінілацетатного. Сиру каолінову глину нагрівали при  $800^\circ\text{C}$  протягом 8 годин для отримання метакаоліну. Пуцоланову активність визначали як показником міцності, так і рентгеноструктурним методом. Результати показали, що ефективність разом із міцністю на стиск значно покращилася до 24% і 18,43% відповідно. У той час як кислотостійкість модифікованого будівельного розчину також була значно підвищена на 59,9% і 24,9% проти соляної та сірчаної кислот, відповідно, доводячи, що комбінації дуже ефективні проти кислотних атак.

Робота [27] представляє лабораторне дослідження кислотостійкості затверділого звичайного портландцементу (ОРС) і змішаних паст ОРС за двох

різних температур твердіння. Використовуються змішані матеріали: зола рисового лушпиння (RHA) і цементний пил (СКД). Змішані цементні пасти готували з використанням співвідношення вода/тверда речовина (W/S) 0,3. Було вивчено вплив занурення в деіонізовану воду (рН 7) і розчини сірчаної кислоти (рН 1, 2 і 3) при двох температурах (20 і 50 °С) на міцність при стиску та фазовий склад різних затверділих матеріалів. Результати вимірювання міцності на стиск показали, що підвищення температури затвердіння від 20 до 50 °С призвело до збільшення зниження міцності на стиск через вплив кислоти до 2 місяців, але стійкість до впливу сірчаної кислоти після цього часу збільшується через утворення кристалічних гідратів силікату кальцію (CSH), які мають вищу стійкість до дії кислоти, ніж аморфний CSH, що утворюється на ранніх стадіях гідратації. Наявність RHA та СКД покращує стійкість до впливу сірчаної кислоти в обох умовах затвердіння. За результатами рентгенівського дифракційного аналізу та кривих калориметричного методу диференціального сканування основними продуктами гідратації визначено CSH, портландит і гідрати сульфоалюмінату кальцію.

Відповідно до [28-30] для вивчення стійкості ААС бетону в кислотних середовищах ААС бетон занурювали в розчин оцтової кислоти рН=4. Основними досліджуваними параметрами були зміна міцності на стиск, продукти деградації та мікроструктурні зміни. Встановлено, що бетон ААС марки 40 має високу стійкість у кислотному середовищі, перевершуючи довговічність бетону на основі портландцементу (ОПС) аналогічної марки.

Ще одним підтвердженням переваги ААС є оцінка кислотостійкості 60-денних лужноактивованих шлакових розчинів (ААС) у порівнянні з портландцементом [31, 32]. Зразки піддавалися дії соляної, азотної та сірчаної кислот при рН 3,0 та оцтової кислоти (CH<sub>3</sub>COOH) при рН 4,5 протягом 150 днів, при цьому зразки також занурювали у воду. Незначні зміни міцності на стиск виявлені в портландцементі та в'язучих з ААС під час впливу мінеральних кислот, тоді як міцність на стиск зростає під час занурення у воду. Однак вплив CH<sub>3</sub>COOH знижує міцність і збільшує об'єм пор як у портландцементі, так і в розчинах з добавок ААС. ААС у CH<sub>3</sub>COOH працює краще, ніж портландцемент,



що пов'язано з нижчою початковою проникністю зразків, а також низьким співвідношенням  $\text{CaO/SiO}_2$ , характерним для ААС. Декальцинація в'язучого ААС через утворення ацетату кальцію залишає гель алюмосилікатного типу, який може перешкоджати подальшому проникненню кислот, сприяючи високій кислотостійкості цього сполучного.

### **1.3.1. Модифікація мінеральними добавками природного походження**

В роботі [33] наведено, що найбільшою кислотостійкістю характеризуються зразки, до складу яких входить 20% висококремнеземистої дегідратованої цеолітової породи, що містить мінерали шабазит і морденіт ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 8,8 \dots 10,0$ ). При цьому коефіцієнт стійкості випробуваних зразків складає  $K_c=1,55$ . Застосування цеолітових порід, що містять наряду з шабазитом стильбіт ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,2 \dots 8,0$ ) дозволяє отримати зразки з  $K_c=1,39$ , а використання порід, включаючих натроліт і шабазит, визначає синтез матеріалу з коефіцієнтом стійкості  $K_c=0,98$ .

У роботі [34] досліджено властивості бетону, що містить цеоліт і туфу як часткові заміни цементу та піску. Досліджено міцність на стиск, водопоглинання, дифузю хлорид-іонів та стійкість до кислотних середовищ бетонів, виготовлених з цеолітом за вмістом 10% і 15% в'язучого і туфу за співвідношенням 5%, 10% і 15% дрібного заповнювача. Результати показали, що міцність на стиск зразків з цеолітом і туфом значно зростає. Загалом, міцність бетону зростала зі збільшенням вмісту туфу, і міцність була ще більше покращена, коли цемент замінили цеолітом. Згідно з результатами водопоглинання, зразки з цеолітом показали найнижчі показники водопоглинання. Завдяки введенню туфу та цеоліту хлоридостійкість зразків була значно підвищена. З точки зору результатів водопоглинання та дифузії хлоридів, найбільш сприятливою заміною цементу та піску були 10% цеоліту та 15% туфу відповідно. Однак стійкість до впливу кислоти знижується через властивості поглинання та вапняну природу туфу.

Позитивний вплив метакаоліну, як основного джерела  $Al_2O_3$  чітко відображений в дослідженнях геополімерних систем [35-37]. Відповідно до [38], було зафіксовано низький ступінь вилугування геополімеру на основі метакаоліну під впливом води та оцтової кислоти. При цьому вилугування обмежується лише поверхневим шаром, який безпосередньо піддається дії агресивного розчину, тоді як внутрішні частини геополімерного каркасу залишаються цілими. Також при введенні метакаоліну процеси структуроутворення лужноактивованих в'язучих систем на основі шлаку протікають з більшою інтенсивністю, у порівнянні з системами до складу яких входить каолін [39].

Відповідно до [40] мінеральний склад сировини та тип лужного катіону відіграє важливу роль у кислотостійкості геополімерів. Проводили дослідження з вивчення хімічної стійкості геополімерів на основі калію та натрію в соляній кислоті. Дослідження проводилося на двох алжирських каолінах і порівнювалося з каоліном із Шаранти (Франція). Кислотну деградацію досліджували за допомогою дифракції рентгенівських променів, інфрачервоного перетворення Фур'є та скануючої електронної мікроскопії – енергетичної дисперсійної рентгенівської спектроскопії. Зразки на основі алжирських каолінів, ймовірно, мають найменшу втрату маси для рецептур на основі калію через присутність вторинних мінералів (кварцу та мусковіту). Вони могли зайняти пори, уникаючи вивільнення катіонів лугу в кислий розчин. Що стосується натрієвих геополімерів, найкраща поведінка спостерігалася з каоліном із Шаранти, що можна пояснити більш стабільною структурою алюмосилікатного зшитого полімеру, утвореною для цього матеріалу, що було підтверджено інфрачервоним аналізом з перетворенням Фур'є.

У дослідженні [41] в якості сировинних матеріалів було використано кальцинований каолін, комерційний силікат натрію та амазонський бамбук. Довговічність такої геополімерної матриці (GP) і геополімерних композитних матеріалів з бамбукового волокна (GPBF) аналізували шляхом вивчення стійкості до впливу сірчаної та соляної кислот у концентраціях від 0 до 15 мас.%, тестуючи дві різні геометрії зразків. Було досліджено візуальний вигляд, зміну

маси та поведінку міцності на стиск усіх зразків GP та GPBF, занурених у 0, 5, 15% за масою  $H_2SO_4$  та  $HCl$  на 7, 28 та 112 днів. Отримані зразки не змінили зовнішній вигляд, і не спостерігалася втрата маси в 0% розчині кислоти (100% води) рН 12, що означає їх довговічність у воді. Втрата маси GP збільшилася при зміні концентрації сірчаної кислоти від 5, 10 і 15% за масою, що призвело до отримання показників 2,7%, 3,5% і 4,4% відповідно. Загалом, зразки GP та GPBF зазнали більшого зниження міцності при стиску під впливом  $H_2SO_4$ , ніж  $HCl$ . Це підтверджує можливість використання систем типу GP і GPBF як конструкційного матеріалу в середовищах із вмістом до 15 мас.% сірчаної або соляної кислоти, у тому числі в каналізаційних системах.

Основною причиною зниження міцності на згин і стиск геополімерних систем є руйнування оксиалюмінієвого містка ( $-Al-Si-O$ ) під впливом сірчаної та соляної кислот. Киснево-алюмінієвий місток ( $-Al-Si-O$ ), основний фактор у геополімерній матриці, відіграє значну роль у консолідації гелю та зміцненні зв'язку, що утворюється між компонентами матриці. Незважаючи на це, зразки геополімерних розчинів зберігають алюмосилікатну структуру. У порівнянні з соляною кислотою сірчана кислота є більш агресивним розчином, що призводить до більшої втрати міцності на стиск і згин [41].

У кислому середовищі руйнування геополімерних матеріалів відбувається головним чином через утворення тріщин у геополімерній матриці, що призводить до крихких зернистих структур. Результати випробувань [43] показують, що геополімерний бетон, виготовлений з використанням метаколіну та золи, при співвідношенні силікату натрію до гідроксиду натрію рівному 2,0, має кращу стійкість до впливу сульфатів і кислот.

У роботі [44, 45] також досліджується довговічність лужноактивованих матеріалів, які піддаються впливу кислотних і лужних середовищ, для аналізу та оцінки їх застосування. Лужноактивовані матеріали з використанням метаколіну занурювали в розчини з різними значеннями рН на 90 діб. Аналіз результатів виявив, що на міцність при стиску матеріалів, активованих лугом, впливають розчини замочування з різними значеннями рН. Було встановлено, що розчин кислоти може розчинити частину мінеральних частинок у

лужноактивованому матеріалі. У той же час зразки виготовлені з використанням метакаоліну характеризуються більшою міцністю в лужних розчинах. Луг розчиняє поверхню матеріалу, що призводить до зменшення кількості гелю C-A-S-H в нейтральних розчинах. У кислотному розчині іони водню ( $H^+$ ) атакують Al-O-Si ( $-Al-O-Si- + H^+ \rightarrow -Al^+ + -HO-Si-$ ), нано- та мікроструктура матеріалів руйнування слабшає, довговічність матеріалів погіршується. Це говорить про потребу більш детального дослідження кількісного впливу метакаоліну саме на гібридні системи.

В дослідженні [46] оцінюється вплив реакційноздатної суміші MgO-NaOH як активатора на ефективність ААС із заміщенням метакаоліну та без нього під час дії сірчаної кислоти. Експериментальні результати показують покращену кислотостійкість шлакових паст із додаванням магнію, і покращення додатково посилюється заміною 20% метакаоліну. Поліпшення ефекту від додавання магнію пояснюється не лише покращенням його мікроструктури для уповільнення проникнення кислоти, а й сприянням здатності нейтралізувати кислоту утвореного бруситу. Також потенційно позитивний вплив магній має на стабілізацію гелю, що зв'язує ААС. Стратифіковані силікагелі утворюються в метакаолін-заміщених ААС, чие утворення в першу чергу пояснюється внутрішньою відмінністю утворених алюмосилікатних гелів і пов'язане зі значенням рН і присутністю  $Mg^{2+}$ . Враховуючи щільну структуру цих гелів, вони можуть діяти як захисні бар'єри для ААС після кислотного псування.

Подібно до цього в [47] досліджувався вплив вмісту луку ( $Na:Al = 0,86$  і  $1,39$ ) і додавання мінералу бруситу (тобто  $Mg(OH)_2$ ) на стійкість метакаоліну, активованого лугом, до дії сірчаної кислоти. Результати демонструють, що вищий вміст луку та додавання бруситу покращують кислотостійкість N-A-S-H, про що свідчить зниження деалюмінування та вилуговування Si та Na під впливом кислоти. Механічно ці результати пояснюються збільшенням утримування  $Mg^{+2}$  у мікроструктурі та посиленням взаємодії Mg-Al під впливом кислоти. Більше утримування  $Mg^{+2}$  і збільшене з'єднання Mg-Al разом надають емпіричні докази полівалентної катіонної стабілізації — механізму за участю полівалентних катіонів (наприклад,  $Mg^{+2}$ ), які стабілізують зв'язуючу речовину

N-A-S-H шляхом припинення електрофільної атаки, спричиненої кислотою. Дані результати додатково ілюструють, що додавання бруситу, особливо в композиції з високим вмістом лугу, зменшує пористість на мікро рівні, одночасно збільшуючи частку пор гелю ( $<5$  нм), що свідчить про те, що підвищена звивистість пор гелю може сприяти утриманню  $Mg^{+2}$  і сприяти підвищене сполучення Mg–Al.

Наявні також результати досліджень кислотостійких матеріалів, що містить різні дози метакаоліну (5 і 10% від загальної маси цементних матеріалів) і кремнезему (5, 10 і 15% від загальної маси цементних матеріалів). При цьому особливу увагу приділено міцності на стиск, втраті маси, динамічному модулю пружності, товщині пошкодженого шару та реакції напруга-деформація (включаючи пластичність і здатність до розсіювання енергії). Згідно з результатами кислотостійкість бетону була покращена за рахунок синергічного ефекту від введення метакаоліну та кремнезему, причому ефект був помітний, коли дозування обох становило 5%. Результат дослідження має практичне значення для підвищення кислотостійкості бетону [48].

Відповідно до [49] додаткове введення метакаоліну у кількості 5% має позитивний вплив і на довговічність тампонажних матеріалів з вмістом природного гідралічного вапна, сульфоалюмінатного цементу, епоксидної смоли на водній основі. Для дослідження в якості агресивного середовища було використано розчин сірчаної кислоти з показником кислотності  $pH=1$  та розчин сульфату натрію. Для зразків, занурених у розчин сульфату, більші кристали еtringіту утворювалися всередині, і кристали перехресно підтримувалися один з одним, викликаючи макроскопічне розширення та розтріскування. Через вплив сірчаної кислоти карбонат кальцію у зовнішньому шарі перетворився на гіпс, що спричинило шар за шаром відпадання зовнішнього шару зразків. Додавання метакаоліну може поглинаючи гідроксид кальцію через пуцоланову реакцію під час затвердіння. Відновлення гідроксиду кальцію сприяло перешкоджанню перетворення монокарбоалюмінату в еtringіт. Крім того, додавання метакаоліну може зменшити глибину карбонізації, яка тісно пов'язана з кількістю шарів, які зруйнувались під час дії сірчаної кислоти.

Незважаючи на те, що синтез і властивості лужно-активованого в'язучого (ААС) на основі природньої пуцолани (NP) були досліджені, наскільки відомо, жодне дослідження не зосереджувалося на та оцінювало характеристики такого бетону під час дії кислоти. Крім того, бракує інформації щодо оптимізації параметрів реакції. Таким чином, у дослідженні [50] природню пуцолану, змішану з нанокремнеземом ( $n\text{SiO}_2$ ) від 0 до 7,5%, було взято до уваги для розробки лужно-активованого бетону (АСС), який затвердів при кімнатній температурі та згодом піддався дії 5% сірчаної кислоти ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). На підставі як прогнозованих, так і фактичних результатів було досягнуто значного покращення мікроструктури зі збільшенням  $n\text{SiO}_2$ . Мікроаналітичне дослідження виявило вимивання життєво важливих елементів зі структури в'язучого, таких як Al, Ca та Na, що дозволило створити високорозширювальні речовини, такі як гіпс, що викликало розтріскування та зрештою розпад у ОРС та ААС на основі пуцолани, що містить меншу кількість  $n\text{SiO}_2$ . Як втрата ваги, так і міцності були в діапазоні від 23% до 39% у модифікованому ААС від 1% до 7,5%  $n\text{SiO}_2$ . Навпаки, у контрольному бетоні на основі ААС та ОРС була зареєстрована втрата ваги понад 50%, а також значне зниження міцності.

### **1.3.2. Модифікація мінеральними добавками техногенного походження**

Звісно, використання природньої сировини є привабливим з точки зору безпеки та надійності отримуваних матеріалів, в точу числі за рахунок відсутності в них надмірної кількості важких металів. Однак, на сьогоднішній день використання виключно природньої сировини, далеко не завжди є доцільним та економічно обґрунтованим. Найбільш поширеними сировинними матеріалами техногенного походження, які використовуються в будівельній галузі окрім шлаку є зола-виносу та червоний шлам. Активна дія золи включає два аспекти:

1) зола-виносу має більш сильну пуцоланову активність і може реагувати з  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ;

2) зола-виносу здатна сприяти гідратації цементу.

Коли вміст летючої золи менший, її пуцоланова активність все ще може добре проявлятися, але її сприяюча роль у гідратації цементу слабшає. Збільшення вмісту золи призводить до зменшення її пуцоланової активності, але її роль у сприянні гідратації цементу зростає [51, 52].

Так у роботі [53] представлено стійкість геополімерного бетону на основі золи-виносу, змішаного з додатковим джерелом кальцію, до дії сірчаної кислоти. Звичайний портландцемент (ОПС) був доданий як додаткове джерело кальцію у геополімерну систему на заміну золи-виносу (0, 10, 20 та 30%). Зразки піддавали дії 2% розчину сірчаної кислоти до віку 365 днів.

Результати показують, що включення ОПС (на заміну золи-виносу) значно покращує міцність на стиск зразків геополімерного бетону на основі золи-виносу. Збільшення міцності на стиск для неекспонованих зразків геополімерного бетону відбулося завдяки додатковим гідратованим продуктам кальцію, які співіснували з алюмосилікатними полімерними структурами. З іншого боку, для зразків, які піддавалися впливу сірчаної кислоти протягом 365 днів, включення ОПС у кількості 10% показало максимальну збережену міцність на стиск приблизно 52% від значення міцності, досягнутого для неекспонованих зразків у тому ж віці. Однак включення ОПС понад 10% знижує здатність зразків геополімербетону зберігати міцність на стиск. Максимальне погіршення спостерігалося, коли золу-виносу замінювали ОПС на 30%. Це було пов'язано з утворенням додаткового сульфату кальцію, який збільшувався зі збільшенням продуктів кальцію в суміші. Мікроструктурні зміни також спостерігалися для експонованих зразків через 365 днів і підтвердили наявність сполук сірки як основної причини погіршення.

Дослідження [54] характеризують вплив на довговічність геополімерного бетону, виготовленого з використанням суміші золи з розпиленої паливної золи (РФА) і паливної золи з пальмової олії (РОФА) разом із лужними активаторами. Експлуатаційні характеристики геополімербетону при впливі 2% розчину сірчаної кислоти протягом більше року були кращими, ніж бетону на основі портландцементу (ОПС), що пояснюється більш стабільною структурою зшитого

алюмосилікатного полімеру, утвореною в геополімербетоні.

На противагу цьому, короткочасна стійкість до дії сірчаної кислоти при 90°C чотирьох сумішей кальцієво-алюмінатного цементу (CAC) і золи-виносу класу F (FAF), активованих метасилікатом натрію (цементи, стійкі до термічного удару (TSRC)), затверділих при 300°C, становила у порівнянні з кальцієво-фосфатним цементом (CPC) (суміш CAC–FAF, активована гексаметафосфатом натрію) і сумішшю портландцементу класу G/кремнезему. Усі кальційвмісні гідрати виявилися чутливими до умов кислотного впливу. У сумішах TSRC ці гідрати включали гідрогросуляр, мінерали сімейства польових шпатів і цеоліти; у CPC — мінерали польового шпату та фосфатні фази; і в суміші класу G/кремнезему портландит і тоберморит. Кристалічні сульфати кальцію утворювалися на поверхнях, які піддавалися кислотному впливу, за винятком найбільш багатих на алюміній зразків TSRC, де було виявлено лише сульфат калію (натрію) алюмінію, алуніт. Цей зразок зазнав найменших змін у вазі, міцності на стиск і мав найнижче проникнення сірки в kern зразка. Сульфати кальцію, що осідають на поверхні зразків, обмежують проникнення сірки в ядро багатих кальцієм сумішей TSRC, CPC і G/кремнезему [55].

Порівняно з золою-виносу, червоний шлам використовується набагато рідше [56]. Бокситний залишок, відомий як червоний шлам, є побічним продуктом виробництва глинозему з використанням процесу Байєра. В даний час його загальні глобальні запаси становлять понад 4,6 млрд тон. Загальне глобальне зберігання червоного шламу займає великі площі, що призводить до шкоди навколишньому середовищу та збільшення екологічних ризиків. Крім того, містить значну кількість натрію, який легко розчиняється в ґрунтових водах. Саме тому необхідний стійкий підхід до комплексної переробки цього продукту [57].

Згідно з аналізом літературних джерел, дослідження комплексного використання червоного шламу в основному знайдено в трьох сферах: будівництво та хімічна промисловість, охорона навколишнього середовища та сільське господарство, а також промисловість видобутку цінних елементів [58-60]. Червоні шлами процесу Байєра мають високу лужність, їх утилізація та



можливість повторного використання ускладнюються високими концентраціями натрію, високим рН і високою лужністю. Існує кілька методів нейтралізації червоного шламу, серед яких: інфільтрація дощовою водою та атмосферним  $\text{CO}_2$ , обробка сильними кислотами, додавання гіпсу та нейтралізація морською водою [61]. Так у роботі [62] висвітлено аналіз проведеного дослідження з виробництва кислотостійких пропантів гідророзриву з використанням червоного шламу. Основною сировиною є червоний шлам і вогнетривкі відходи. Під час розвідки досліджено три методи підвищення кислотостійкості зразків пропантів гідророзриву. Зрештою, з використанням червоного шламу, вогнетривких відходів, карбонату барію та пластифікатора були отримані пропанти для гідророзриву з хорошою кислотостійкістю. Кислотна розчинність зразків кислотостійких розклинювальних наповнювачів розриву становила менше 4,5%. Результати показують, що додавання карбонату барію до сировини може ефективно знизити кислотну розчинність зразків. Основною причиною є моноклінний цельсіан ( $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), що утворюється в процесі спікання, який може захистити інші композиції кислотостійких розклинювальних наповнювачів для запобігання їх кислотній ерозії. Дане дослідження підтверджує, що з використанням червоного шламу можливе виробництво матеріалу з підвищеними показниками кислотостійкості.

Ще одним прикладом дієвого практичного використання червоного шламу є виготовлення склокерамічних піноматеріалів. Результати показали, що зі збільшенням вмісту електричних ізоляторів у відходах різні хімічні компоненти відходів сприяли утворенню рідкої фази, склад якої перетворився зі скляної системи Ca-Al-Si-O на Al-Si-O, і, тим самим спричинив зміну структури пор склокерамічної піни. Тим часом, об'ємна щільність, пористість, міцність на стиск і стійкість до кислотної корозії отриманих склокерамічних пінопластів показали задовільну тенденцію. Результати токсичності вилугування готової склокерамічної піни показали, що іони важких металів затверділи утвореною скляною фазою під час спікання. Коли відношення відходів електричних ізоляторів до червоного шламу становило 8/2, склокерамічна піна демонструвала оптимальні комплексні властивості в підготовлених зразках з об'ємною

щільністю  $0,66 \text{ г/см}^3$ , пористістю  $73,6 \%$  і міцністю на стиск  $11,3 \text{ МПа}$  [63].

Не поступається місцем і керамічна піна на основі червоного шламу та золи-виносу з використанням крохмалю та діоксиду марганцю як піноутворювача. На основі цих систем було досліджено вплив кількості крохмалю або  $\text{MnO}_2$  на кристалічну фазу, морфологію пор і фізико-хімічну пористість. Результати показали, що основними кристалічними фазами зразків з додаванням крохмалю та  $\text{MnO}_2$  були фази содаліту  $\text{Na}_6(\text{AlSiO}_4)_6$  та  $\text{Na}_8(\text{SiAlO}_4)_6\text{MnO}_4$  відповідно. Зображення SEM показали, що зміна пористої структури в основному була пов'язана з додаванням піноутворювача. Зі збільшенням піноутворювача зразки демонстрували кращі комплексні властивості: об'ємна маса  $0,59\text{--}0,96 \text{ г/см}^3$ , пористість  $41,82\text{--}63,51\%$ , водопоглинання  $3,16\text{--}9,17\%$ , міцність на стиск  $4,22\text{--}8,38 \text{ МПа}$ , міцність на вигин. міцність  $2,44\text{--}5,82 \text{ МПа}$ , кислотостійкість  $95,59\text{--}99,60\%$ , лугостійкість  $99,82\text{--}99,9\%$ . Завдяки цим властивостям пінокераміку можна використовувати в будівництві [64].

У роботі [65] було проведено оцінку механічної міцності, стійкості до впливу навколишнього середовища та мікроструктури розчину, активованого лугом (ААМ) на основі червоного шламу й чавунних хвостів. Чавунні хвости змішували двома способами (як заповнювач або мінеральну домішку) з двома видами червоного шламу (від процесу спікання та процесу Байєра). Робота показала, що найкращі показники були для ААМ, що складається з  $75\%$  залізних відходів як заповнювача та  $16\%$  червоного шламу за технологією Байєра, який досяг 28-денної міцності на стиск і вигин  $33,5$  і  $6,4 \text{ МПа}$  відповідно. Цей 21-денний ААМ був стійкий до впливу кислоти, лугу та сульфату. Його міцність на стиск досягала  $34,43$ ,  $49,61$  і  $38,26 \text{ МПа}$  після 21-добового витримання в  $2\%$   $\text{HCl}$ ,  $5\%$   $\text{NaOH}$  і  $5\%$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  розчинах, а міцність на вигин досягала  $6,8$ ,  $6,7$  і  $6,3 \text{ МПа}$  відповідно. Крім того, цей ААМ був стійкий до заморожування та відтавання. Після 150 циклів заморожування-відтавання його міцність на стиск і вигин досягла  $40,57$  і  $7,3 \text{ МПа}$  відповідно. Виявлено, що основними продуктами, утвореними в цій 28-денній полімеризованій ААМ, були гель  $\text{C-A-S-H}$  і  $\text{Ca}_3\text{AlFe}(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$ , в яких чотирикоординатний і шестикоординатний  $\text{Al}$  становив  $51,56\%$  і  $48,44\%$  відповідно, і  $[\text{SiO}_4]$  структура в основному існувала як

$\text{SiO}_2(1\text{Al})$  з відносним вмістом 68,12%. Це виробництво ААМ було визнано можливим, що забезпечило технічну основу для ефективної утилізації залізних хвостів і червоного шламу.

Дослідження [66] стосується впливу червоного шламу на механічні властивості та довговічність геополімерної пасти в розчині сірчаної та оцтової кислот. Для формування геополімерної пасти разом із лугами використовувалися червоний шлам і зола. Варіація червоного шламу в складі пасти становила від 0% до 90%. Були виготовлені зразки циліндричної форми діаметром 1 дюйм і висотою 1 дюйм. Зразки занурювали в 5% сірчану кислоту та 5% оцтову кислоту на 1, 7, 14, 28, 56 та 84 дні та перевіряли на втрату ваги, візуальну деформацію, втрату міцності та колір розчинника. Результати випробувань показують, що спочатку міцність геополімеру зросла після додавання червоного шламу. Міцність була максимальною, коли відсоток червоного шламу становив 30%. Максимальна отримана міцність склала 38 МПа для пасти, що містить 30% червоного шламу, з використанням 10М розчину лугу проти 31,69 МПа, коли використовувалася тільки зола-винесення. Геополімерна паста, що містить 30% і 50% червоного шламу, показала кращу стійкість до дії кислоти. Втрата міцності була мінімальною для зразків, що містили 30% червоного шламу як у неорганічній, так і в органічній кислоті, тобто сірчаній та оцтовій кислоті.

Комбінація пірометалургійних і гідрометалургійних процесів показала багатообіцяючі результати для стійкої валоризації червоного шламу з селективним відновленням заліза. Однак; високий вміст Si в червоному шлаку та його шлаках, утворених пірометалургійною обробкою для видалення заліза, робить ці вторинні ресурси непридатними для обробки звичайними шляхами кислотного вилуговування через утворення силікагелю. У цьому дослідженні червоний шлам і шлаки, синтезовані плавкою в електродуговій печі, які містять як помірний, так і великий вміст  $\text{SiO}_2$ , були піддані сухому зброджуванню з метою селективного відновлення Sc із пригніченим розчиненням Ti та Si. Були досліджені різні додавання концентрованої сірчаної кислоти, щоб знайти оптимальне споживання кислоти для цього процесу. Ефективність вилуговування Sc була зафіксована для кислого шлаку (~80%), де розчинення Ti

було пригнічено до <10% і без утворення Si гелю [67].

Серед альтернативних сировинних матеріалів, досить ефективним, з точки зору підвищення кислотостійкості виявилось використання відпрацьованого скляного порошку як часткового прекурсору в лужноактивованих системах при дії розчинів кислот  $H_2SO_4$  та  $HCl$ . За результатами проведених досліджень включення 10-20% скляного порошку на заміну золи-винесення [68] істотно зменшує фізичні, механічні та мікроструктурні пошкодження зразків, навіть під впливом дії кислоти. Це пов'язано з додатковим введенням іонів  $Si^{2+}$  і  $Na^+$ , зі скляного порошку, які посилюють утворення низькоосновних продуктів реакції і збільшують щільність мікроструктури. Однак використання вмісту даної добавки понад 20% збільшує наявність вільного кальцію та пористість, що призводить до значного погіршення стану зразків під час впливу розчинів кислот [69].

#### **1.4. Теоретичні передумови, наукова гіпотеза, мета та задачі досліджень**

З аналізу літературних джерел чітко видно, що дослідження розчинності та корозійної стійкості низькоосновних мінералів показало їх перспективність у порівнянні з високоосновними, а це передбачає можливість створення цілого ряду в'язучих підвищеної кислотостійкості з використанням низькоосновних в'язучих систем до яких відносяться лужні в'язучі речовини.

Питання взаємодії штучного каменю на основі лужних в'язучих речовин з корозійними середовищами широко вивчалось науковою школою НДІВМ ім. В.Д. Глуховського, зокрема у роботах Кривенка П.В., Пушкарьової К.К., Рунової Р.Ф., Мироненка А.В., Гончарова М.М., Бродко О.А., Петропавловського О.М., Ковальчука О.Ю., Киричка В.І., Паська А.В. та ін.

Проте для промислового використання кислотостійких в'язучих речовин існує потреба у проведенні додаткових досліджень зосереджених у двох основних напрямках. Перший – це на зниження основності гідросилікатів, що формуються в процесі структуроутворення штучного каменю. А другий – вивчення ролі аніону на процес отримання кислотостійкого матеріалу в

результаті формування фосфатних зв'язків (Бернал). Це певна аналогія з традиційними кислотостійкими в'язучими, але у даному випадку дослідження проводитимуться на шлаколузних системах з додавання фосфатних солей. Ці напрямки дозволять отримати спеціальні цементи з заданими технологічними та експлуатаційними властивостями в залежності від умов експлуатаційного середовища та структуроутворення, чому і буде присвячена дана робота.

*Відмінність роботи* від попередніх полягає у комплексному підході для отримання заданого співвідношення між оксидами  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{R}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{RO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  в лужній системі. А що стосується ролі аніону, то у попередній роботі вона розглядалась як фактор впливу на міцнісні показники, а не кислотостійкість. Ми ж намагаємося отримати матеріал з підвищеною кислотостійкістю, на ряду зі збереженням міцності, морозостійкості та водонепроникності.

Враховуючи сучасний технічний стан інфраструктурних об'єктів хімічної, сільськогосподарської та харчової галузей, а також необхідність їх відновлення, означена тематика на теперішній час набуває актуальності і пріоритетності для будівельного комплексу країни.

#### *Наукова гіпотеза та новизна*

Узагальнення вищенаведених досліджень і практичних досягнень дозволяє висунути *гіпотезу*, щодо можливості отримання екологічних кислотостійких матеріалів з високими експлуатаційними характеристиками шляхом поєднання особливостей розвитку структури та властивостей лужних в'язучих речовин у системі  $\text{R}_2\text{O} - \text{RO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  та методів спрямованого управління процесами їх структуроутворенням за рахунок оптимізації співвідношень оксидів  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{R}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{RO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

*Метою дисертаційної роботи* є розробка кислотостійких матеріалів на основі гібридних лужних цементів в системі  $\text{R}_2\text{O} - \text{RO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  підвищеної непроникності та зменшеної відкритої пористості для застосування у виробі і конструкціях загально будівельного та спеціального призначення.

#### *Основні завдання:*

- дослідити фізико-хімічні умови синтезу кислотостійких фаз на основі гібридних лужних цементів у системі  $R_2O - RO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ ;

- отримати оптимальні склади кислотостійких лужних цементів і виявити механізм управління процесом структуроутворення штучного каменю на мікро- і макрорівнях в напрямку підвищення ступеню його кислотостійкості;

- вивчити вплив модифікаторів різної природи на технологічні та фізико-механічні властивості оптимальних складів кислотостійких лужних цементів;

- проаналізувати вплив технологічних параметрів на особливості процесу тверднення кислотостійких лужних цементів;

- дослідити вплив виду кислотного середовища на основні фізико-механічні характеристики розроблених складів цементів та вивчити основні фізико-механічні характеристики розроблених складів кислотостійких лужних цементів в напрямку забезпечення збереження їх властивостей протягом часу експлуатації.

## 2. ХАРАКТЕРИСТИКА СИРОВИННИХ МАТЕРІАЛІВ ТА МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕНЬ

### 2.1. Характеристика вихідних матеріалів

Як основний алюмосилікатний компонент лужного цементу було використано доменний гранульований шлак (далі за текстом ДГШ) виробництва ПАТ «ДМЗ», м. Кам'янське (Україна), згідно з ДСТУ Б В.2.7-302:2014 розмелений до питомої поверхні  $S_{\text{пит}} = 430 \text{ м}^2/\text{кг}$  за Блейном та модулем основності  $M_o = 1,11$ .

Як джерело додаткової алюмосилікатної складової використовували дегідратований каолін (метакаолін (МК)) Глуховецького родовища ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) з питомою поверхнею  $S_{\text{пит}} = 1800 \text{ м}^2/\text{кг}$ .

Як джерело силікатної складової використовували мелений трепел ( $\text{SiO}_2$ ) з питомою поверхнею  $S_{\text{пит}} = 300 \text{ м}^2/\text{кг}$ .

Як джерело алюмосилікатів техногенного походження використовували червоний шлак – відхід виробництва алюмінію за методом Байєра Миколаївського глиноземного комбінату. Бокситова руда в процесі підготовки до вилуговування глинозему проходить процес подрібнення та помелу, в результаті чого, питома поверхня червоного шламу коливається в межах  $15000 \text{ м}^2/\text{кг}$ .

В якості лужного компоненту було використано метасилікат натрію п'ятиводний  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , згідно з ТУ 2145-5225, ТУ 7004-01-2002. Лужний компонент використовували в сухому порошкоподібному стані.

Мінералогічний склад бокситового шламу представлений переважно: бемітом ( $\gamma\text{-AlOOH}$ ), гібситом ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), анатазом, рутилом ( $\text{TiO}_2$ ), ільменітом ( $\text{FeTiO}_3$ ), первоскітом ( $\text{CaTiO}_3$ ), кварцем ( $\text{SiO}_2$ ) та гематитом ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Окрім основних мінералів, бокситовий шлак містить ряд сполук важких металів такі, як Cr, V, Zr, Zn, Pb, Cu та Co. Результати інфрачервоної спектроскопії наведені на рисунку 2.1.

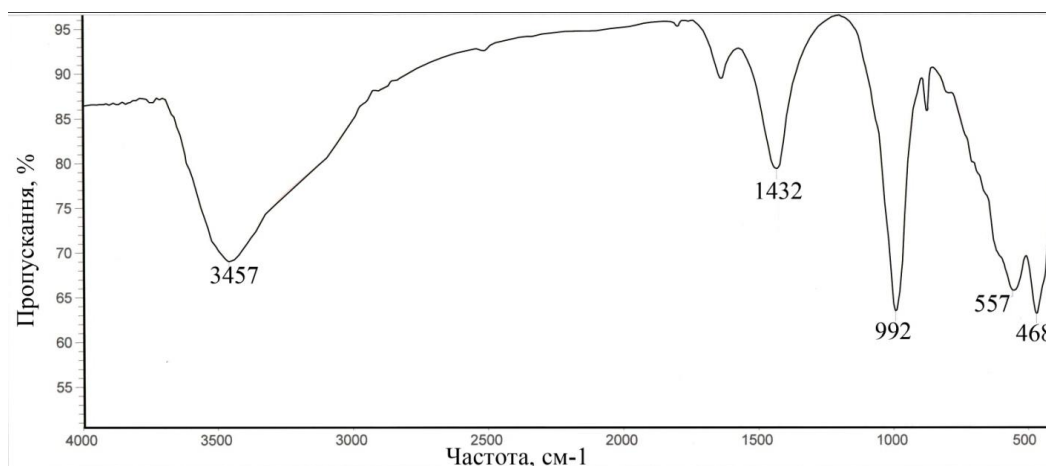


Рисунок 2.1 – Результати ІЧ-спектроскопії червоного шламу українського походження.

Розтягувальні вібрації С=О ідентифіковані на частоті 1432 см<sup>-1</sup>, що підтверджує наявність карбонатних груп, головною причиною виникнення яких є присутність хемосорбованого СО<sup>2</sup>. Характерні смуги груп Si-O та O-Si-O спостерігаються при 992 см<sup>-1</sup>, а 557 см<sup>-1</sup> підтверджує присутність силікатних груп. Присутність Al<sup>3+</sup>- O<sup>2-</sup> зв'язків виявлено поблизу 805 см<sup>-1</sup>, а Fe-O – в області 440 см<sup>-1</sup>.

В якості фосфатної солі для модифікації ШЛЦ використано тринатрій фосфат, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (ТНФ), згідно з CAS 7601-54-9.

Для приготування розчинів агресивного середовища було використано:

- розчини сірчаної кислоти (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), з істинною густиною 1,27 г/см<sup>3</sup> та концентрацією 5%;
- розчини хлоридної кислоти (HCl), з істинною густиною 1,06 г/см<sup>3</sup> та концентрацією 5%;
- розчини азотної кислоти (HNO<sub>3</sub>), з істинною густиною 1,34 г/см<sup>3</sup> та концентрацією 5%.

Хімічний склад використаних сировинних матеріалів наведено в таблиці 2.1. Особливості мінералогічного складу, визначеного методом дериватографічного аналізу, зображено на рисунку 2.2(а), а результати рентгенографічного аналізу – на рисунку 2.2(б).

Як заповнювач для дрібнозернистих бетонів використовували стандартний кварцовий пісок відповідно до EN 196-1.



Таблиця 2.1. - Хімічний склад сировинних матеріалів

Найменування	Вміст оксидів, % за масою										В.п.п., %
	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	
Доменний гранульований шлак (м. Кам'янське, Україна)	38,95	0,47	6,88	0,37	0,21	5,76	46,93	0,43	-	-	-
Червоний шлам (м. Миколаїв, Україна)	19,58	6,23	17,5	37,9	0,03	0,17	10,4	7,7	0,19	0,3	-
Метакаолін Глуховецького родовища (Україна)	55,1	-	35,4	4,27	-	0,92	3,91	-	-	0,33	0,07
Трепел (Україна)	87,5	-	5,5	2,5	-	2,2	2,3	-	-	-	-

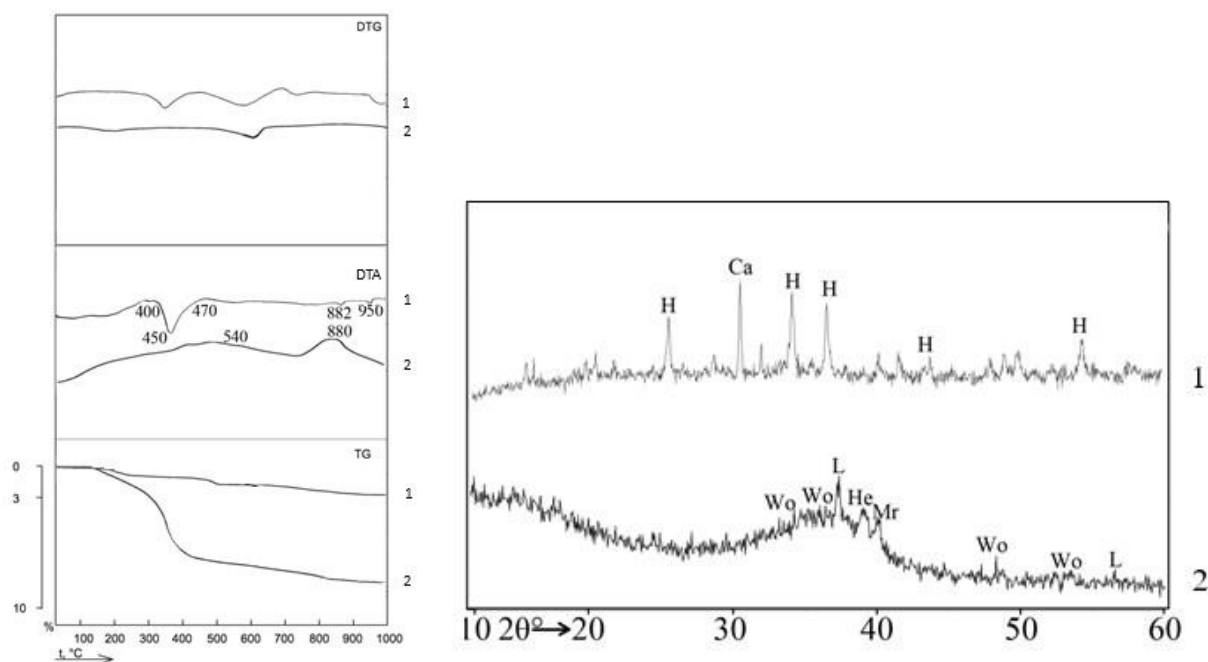


Рисунок 2.2 – Дериватограми (а) та рентгенограми (б) сировинних матеріалів: 1 – червоний шлам українського походження, 2 – доменний гранульований шлак м. Кам'янське. Позначення: Mr – мервініт, Wo – волластоніт, L – ларніт, He – геленіт, H – гематит, Ca – кальцит.

## 2.2. Методи досліджень

Вивчення особливостей процесів структуроутворення лужних цементів проводили із застосуванням комплексу фізико-механічних та фізико-хімічних методів досліджень на зразках штучного каменю.

Фізико-механічні випробування лужного цементу проводили згідно ДСТУ Б В.2.7-185:2009, ДСТУ Б В.2.7-187:2009, ДСТУ Б В.2.7-188:2009, які охоплювали визначення нормальної густоти цементного тіста, строки тужавлення, границі міцності на стиск та згин цементного каменю та тонини помелу цементу.

Питому поверхню вихідних подрібнених сировинних компонентів і готових цементів визначали за допомогою приладу Блейна.

Оптимізацію рецептурних рішень проводили за допомогою методів математичного планування експерименту. Розрахунки здійснювали в програмному середовищі STATISTICA і MICROSOFT OFFICE EXSEL.

Склад новоутворень лужних цементів та продуктів їх дегідратації вивчали за допомогою рентгенофазового, диференційно-термічного, термогравіметричного аналізів та електронної мікроскопії.

Рентгенофазовий аналіз проводили на дифрактометрах ДРОН-3М та ДРОН-4-07 з мідною трубкою за напруги 30 кВ, струму 10...20 мА та діапазону кутів  $2\theta = 10...60^\circ$  при швидкості обертання лічильника  $2^\circ$  на хвилину. Ідентифікацію новоутворень проводили на основі даних з використанням бази даних PDF-2 Data Base. Диференційно-термічний та термогравіметричний аналіз проводили на дериватографі системи Р. Паулік, І. Паулік, Л. Ердей фірми MOM (Будапешт). Нагрівання зразків проводили із швидкістю  $10^\circ\text{C}$  на хвилину до температури  $1000^\circ\text{C}$ . Електронна мікроскопія проводилася за допомогою растрового електронного мікроскопу PEMMA 102M.

Кислотостійкість матеріалу оцінювали:

– за експрес-методом шляхом кип'ятіння зразків з цементного тіста протягом 1 години у 35% розчині сірчаної кислоти ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Як критерії оцінки було обрано показники зовнішнього вигляду, втрати маси після випробування та

залишкову міцність після випробування.

– шляхом витримування зразків з цементно-піщаного розчину (співвідношення 1:3) у 5% розчині сірчаної кислоти ( $H_2SO_4$ ) протягом 30 діб, після попереднього набору ними міцності протягом 28 діб в н.у. Критерії оцінки складала зовнішній вигляд, залишкова міцність після випробування та деформації усадки/розширення.

Кислотостійкість матеріалу в часі оцінювали шляхом довгострокового витримування зразків з цементно-піщаного розчину (співвідношення 1:3) у 5% розчині сірчаної кислоти ( $H_2SO_4$ ) протягом 360 діб, після попереднього набору ними міцності протягом 28 діб в н.у. Критерії оцінки складала зовнішній вигляд, залишкова міцність після випробування та деформації усадки/розширення. Контрольні терміни випробування зразків: 30, 90, 180, 360 діб.

Порівняння впливу виду агресивного середовища на кислотостійкість матеріалу проводили за тією ж методикою, однак використовували розчини хлоридної ( $HCl$ ) та азотної ( $HNO_3$ ) кислот, а термін витримування було зменшено до 90 діб.

## РОЗДІЛ 3

### ВЗАЄМОЗВ'ЯЗОК ВЛАСТИВОСТЕЙ І ПРОЦЕСІВ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ КИСЛОТОСТІЙКИХ ЛУЖНИХ ЦЕМЕНТІВ

#### 3.1. Розробка складів гібридних лужних цементів з підвищеними показниками кислотостійкості

Першим кроком до отримання кислотостійких гібридних лужних цементів є дослідження рецептурних факторів, що впливають на розвиток кислотостійких новоутворень. Для формування стійких гідросилікатних і цеолітоподібних фаз, які характеризуються кислотостійкістю та забезпеченням гідравлічних властивостей необхідно визначити правильне співвідношення оксидів у системі. Для цього буде сформовано ряд модельних систем  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ , в яких коливання вмісту оксидів буде в межах:

- CaO 5-10% за масою;
- $\text{Na}_2\text{O}$  до 2,0 за масою;
- $\text{Al}_2\text{O}_3$  10-30% за масою;
- $\text{SiO}_2$  50-70% за масою.

Для забезпечення даного співвідношення в якості мінеральних добавок було використано метакаолін та трепел у різній кількості. Максимальний відсотковий вміст метакаоліну складає 40%, а трепелу – 20%.

#### 3.1.1. Система «доменний гранульований шлак – лужний компонент – метакаолін - трепел»

##### **Вплив компонентного складу на ТНГ та строки тужавлення**

З метою визначення композиційного складу шлаколужного цементу, який буде володіти підвищеними кислотостійкими властивостями, було проведено дослідження впливу метакаоліну та трепелу на реологічні властивості розроблених цементів.

В якості об'єкту досліджень обрано систему «доменний гранульований шлак – лужний компонент» (контрольні склади) та комплексні цементні

композиції в системі «доменний гранульований шлак – лужний компонент – метакаолін - трепел». В ролі лужного компоненту використовували метасилікат натрію п'ятиводний.

Дослідження кислотостійких властивостей проводили за допомогою трифакторного експерименту. Фактори і межі їх варіації представлені в таблиці 3.1., експериментальна матриця з відповідними функціями та визначеними компонентними складами наведена в таблиці 3.2.

Таблиця 3.1. – Вихідні дані для математичного моделювання

№	Фактори	Од. вим.	Код	Факторні межі варіації		
				-1	0	1
1	Метасилікат $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (МС)	%	X1	8	10	12
2	Метакаолін $(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (МК))	%	X2	0	20	40
3	Трепел $(\text{SiO}_2(\text{MT}))$	%	X3	0	10	20

Таблиця 3.2. – Експериментальна матриця з відповідними функціями та визначеними компонентними складами

№	План матриці в кодї			План матриці у фізичних величинах, %			ДГШ, %	В/Ц
	X1	X2	X3	МС	МК	MT		
1	1	1	1	12	40	20	28	0,52
2	-1	1	1	8	40	20	32	0,53
3	1	-1	1	12	0	20	68	0,43
4	-1	-1	1	8	0	20	72	0,44
5	1	1	-1	12	40	0	48	0,43
6	-1	1	-1	8	40	0	52	0,46
7	1	-1	-1	12	0	0	88	0,33
8	-1	-1	-1	8	0	0	92	0,34
9	1	0	0	12	20	10	58	0,41

10	-1	0	0	8	20	10	62	0,42
11	0	1	0	10	40	10	40	0,41
12	0	-1	0	10	0	10	80	0,36
13	0	0	1	10	20	20	50	0,43
14	0	0	-1	10	20	0	70	0,43
15	0	0	0	10	20	10	60	0,41

Для цементного тіста, отриманого внаслідок замішування водою, визначали нормальну густоту цементного тіста (далі за текстом ТНГ) та строки тужавлення. Результати проведених досліджень наведені в таблиці 3.3.

Таблиця 3.3. – Результати дослідження ТНГ та строків тужавлення кислотостійких лужних цементів

№	Вміст компонентів, %				ТНГ, %	Терміни тужавлення, хв	
	МС	МК	трепел	ДГШ		початок	кінець
1	12	40	20	28	37,5	175	300
2	8	40	20	32	44,5	180	345
3	12	0	20	68	28	80	185
4	8	0	20	72	30	125	245
5	12	40	0	48	36	50	145
6	8	40	0	52	39	65	150
7	12	0	0	88	20,5	25	35
8	8	0	0	92	21,5	30	50
9	12	20	10	58	31,1	55	145
10	8	20	10	62	33,3	130	200
11	10	40	10	40	36	120	280
12	10	0	10	80	24,5	60	100
13	10	20	20	50	36,5	150	350
14	10	20	0	70	29,5	70	140
15	10	20	10	60	33,5	115	225

На основі математичної обробки даних побудовано діаграми залежності строків тужавлення від компонентного складу (рис. 3.1.)

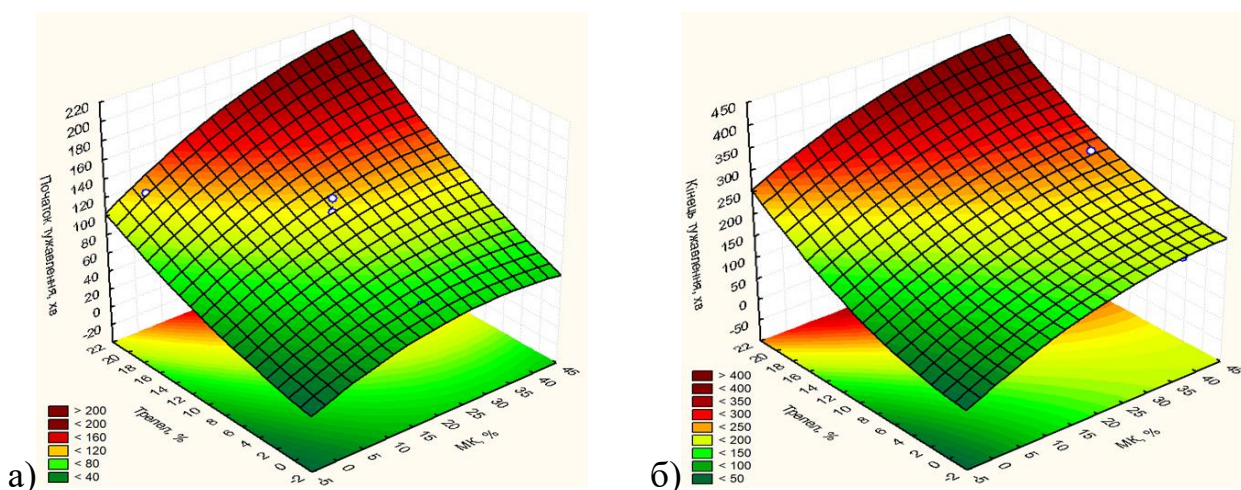


Рисунок 3.1. – Діаграма залежності зміни а) – початку та б) – кінця тужавлення кислотостійких лужних цементів від вмісту в системі метакаоліну та трепелу.

Згідно отриманим результатам, контрольний склад з вмістом метасилікату у кількості 12% (склад 7) характеризується показником ТНГ 20,5%, початком і кінцем тужавлення 25 і 35 хв відповідно. Контрольний склад з вмістом метасилікату у кількості 8% (склад 8) характеризується більшим показником ТНГ 21,5% та початком і кінцем тужавлення 30 і 50 хв відповідно.

Додаткове введення метакаоліну та трепелу призводить до значного підвищення ТНГ та збільшення термінів тужавлення. Оптимальним є сумісне введення 20% метакаоліну та 10% трепелу за вісту лужного компоненту у кількості 10%. При цьому показник ТНГ складає 31,1%, а початок та кінець тужавлення 55 і 145 хв відповідно.

Підвищення вмісту метакаоліну до 40% та трепелу до 20% в одній системі (склад 2) сприяє занадто високій водопотребі (ТНГ = 44,5%), що в свою чергу негативно впливає на фізико-механічні та експлуатаційні характеристики даного складу.

Також оптимальними є показники складів з вибіркоким введенням однієї добавки (метакаолін у кількості 20% або трепел – 10%) та, відповідно, збільшенням алюмосилікатної складової.

### **Вплив компонентного складу на міцнісні показники**

Досліджено безпосередній вплив компонентного складу розроблених композиційних систем на показники міцності матеріалу.

Результати проведених досліджень наведено в таблиці 3.4.

Таблиця 3.4. – Показники міцності при стиску кислотостійких лужних цементів на 28 добу тверднення

№	Вміст компонентів, % за масою				В/Ц	m, г	R <sub>ст</sub> , 28 доба, МПа	Середня густина, кг/м <sup>3</sup>
	МС	МК	трепел	ДГШ				
1	12	40	20	28	0,52	130	0,84	1990
2	8	40	20	32	0,53	138	1,0	2170
3	12	0	20	68	0,43	143	52,5	222019
4	8	0	20	72	0,44	156	47,8	2375
5	12	40	0	48	0,43	143	1,6	22402
6	8	40	0	52	0,46	141	1,5	2180
7	12	0	0	88	0,33	150	53,65	2360
8	8	0	0	92	0,34	148	43,4	2315
9	12	20	10	58	0,41	142	25,3	2195
10	8	20	10	62	0,42	143	21,2	2240
11	10	40	10	40	0,41	128	1,6	1975
12	10	0	10	80	0,36	154	39,8	2455
13	10	20	20	50	0,43	139	5,4	2200
14	10	20	0	70	0,43	146	38,5	2270
15	10	20	10	60	0,41	140	22,8	2135



На основі математичної обробки даних побудовано діаграми залежності міцності від компонентного складу (рис. 3.2.)

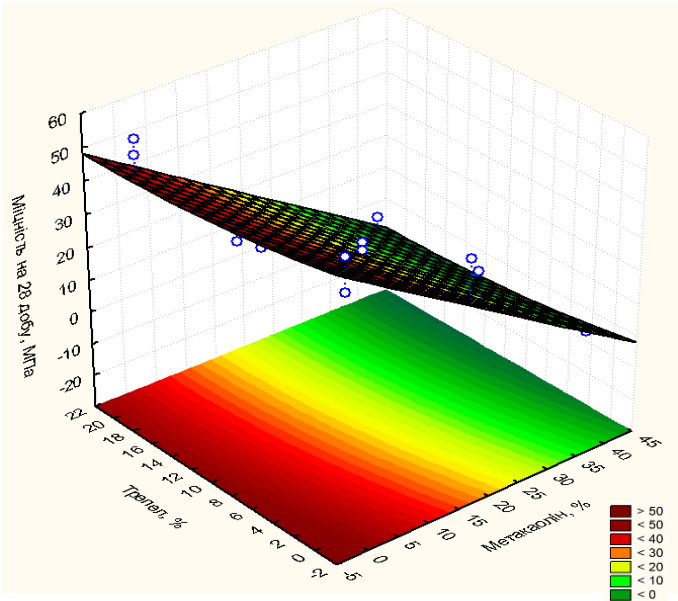


Рисунок 3.2. – Діаграма залежності зміни показників міцності кислотостійких лужних цементів від вмісту в системі метакаоліну та трепелу

Отримані зразки характеризуються середньою густиною в межах 2200-2500 кг/м<sup>3</sup>, що відображено на рисунку 3.3.

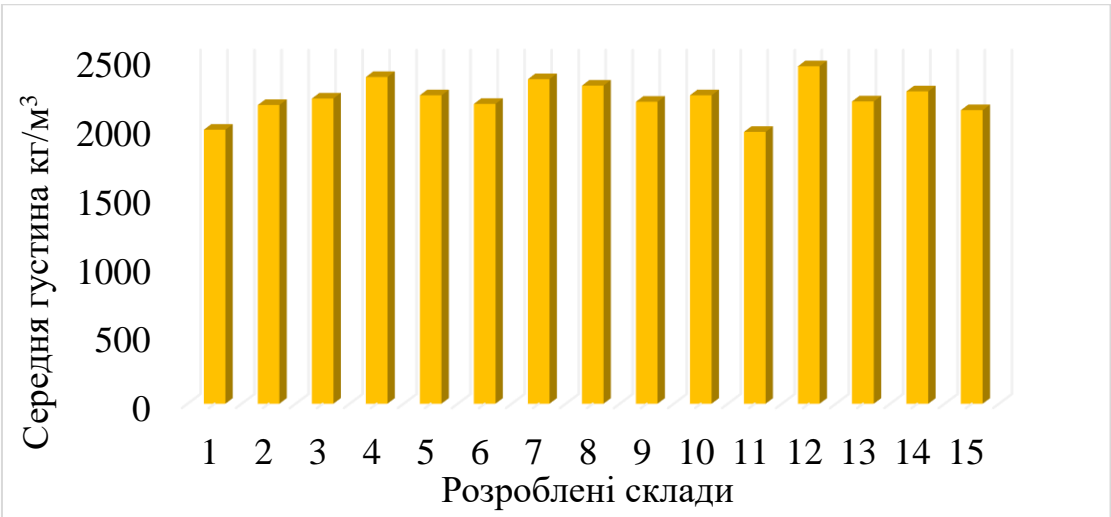


Рисунок 3.3 – Показники середньої густини отриманих складів

Отримані результати свідчать, що підвищений вміст метаксаоліну (40%) призводить до значної втрати міцності, тоді як введення трепелу у кількості 20% практично не впливає на міцнісні показники.

Найменшою втратою міцності у порівнянні з компонентними складами характеризуються системи з вибіркоким введенням одного додаткового компоненту при вмісті метасилікату – 10%. а саме: склад 12 з вмістом трепелу – 10% забезпечує міцність на 28 добу, що складає 39,8 МПа, а склад 14 з вмістом метаксаоліну – 20% – 38.5 МПа.

**Визначення показника кислотостійкості композиційних складів за прискореним методом**

Дослідження кислотостійкості зразків, проведені за прискореним методом, дають можливість попередньо оцінити придатність досліджуваний композицій до подальшої оптимізації з метою отримання кислотостійких матеріалів нормального тверднення.

Кислотостійкість матеріалу оцінювали за експрес-методом шляхом кип'ятіння зразків протягом 1 години у 35% розчині сірчаної кислоти (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Як критерії оцінки було обрано показники зовнішнього вигляду, втрати маси після випробування та залишкову міцність після випробування.

Результати проведених досліджень наведені в таблиці 3.5.

Таблиця 3.5. – Результати випробувань після кип'ятіння зразків на цементному тісті

№	Вміст компонентів, % за масою				Маса зразка, г		Міцність на 28 добу, МПа		K <sub>c</sub>	Δm, %
	МС	МК	трепел	ДГШ	до кип'ят.	після кип'ят.	до кип'ят.	після кип'ят.		
1	12	40	20	28	14,1	8,8	2	–	–	37,59
2	8	40	20	32	13,5	8,8	1	–	–	34,81
3	12	0	20	68	15,85	15,8	68,75	55,0	0,81	0,31
4	8	0	20	72	15,45	15,4	67,5	57,5	0,85	0,32
5	12	40	0	48	15,1	12,2	2	–	–	19,2

6	8	40	0	52	14,7	12,2	1,75	–	–	17,0
7	12	0	0	88	18,1	18,0	87,5	69,2	0,79	0,55
8	8	0	0	92	17,7	17,6	78,75	62,9	0,80	0,59
9	12	20	10	58	15,95	11,9	39,4	18,6	0,47	25,4
10	8	20	10	62	15,2	12,1	32,75	16,3	0,49	22,1
11	10	40	10	40	14,5	8,5	2	–	–	41,4
12	10	0	10	80	16,95	16,9	52,5	43,57	0,83	0,29
13	10	20	20	50	14,0	8,5	2,5	–	–	39,3
14	10	20	0	70	16,9	14,2	47,5	22,5	0,47	16,0
15	10	20	10	60	14,9	10,1	35,75	17,4	0,49	32,2

Отримані результати свідчать про позитивний вплив введення трепелу на коефіцієнт кислотостійкості, тоді як введення метакаоліну у заданій кількості призводить до часткового або повного до руйнування отриманого матеріалу.

Таким чином, додатковий вміст трепелу від 10 до 20% дозволяє отримати лужноактивовані цементні системи з коефіцієнтом кислотостійкості  $K_c=0,81-0,85$ . Втрата маси зразків після випробування не перевищує 0,35%.

#### **Визначення показника кислотостійкості композиційних складів шляхом витримування в агресивному середовищі**

Для визначення придатності отриманих цементних систем та ефективності їх експлуатації в часі, як альтернативу прискореному методу дослідження, було проведено додаткове визначення показника кислотостійкості отриманих складів, шляхом витримування зразків з цементно-піщаного розчину (співвідношення 1:3) у 5% розчині сірчаної кислоти ( $H_2SO_4$ ) протягом 30 діб, після попереднього набору ними міцності протягом 28 діб в н.у. Критерії оцінки складала зовнішній вигляд, залишкова міцність після випробування та деформації усадки/розширення.

Результати проведених досліджень наведені в таблиці.3.6. та на рисунку 3.4.

Таблиця 3.6. – Показники міцності при стиску кислотостійких лужних цементів після витримування у 5% розчині  $H_2SO_4$

№	Вміст компонентів, % за масою				В/Ц	$R_{ст}$ , МПа		$\Delta R$ , %	Примітки
	МС	МК	трепел	ДГШ		60 діб при н.у.	30 діб при дії к-ти		
1	12	40	20	28	0,52	1,4	0,8	42,8	візуально фіксується пошкодження
2	8	40	20	32	0,53	0,9	-	-	візуально фіксується пошкодження
3	12	0	20	68	0,43	51,85	20,6	60,3	наявні деформації усадки, зменшення об'єму на 2,5%
4	8	0	20	72	0,44	51,3	33,7	34,3	
5	12	40	0	48	0,43	1,5	1,2	20,0	
6	8	40	0	52	0,46	1,6	0,94	41,3	наявні деформації усадки, зменшення об'єму на 4,86%
7	12	0	0	88	0,33	46,25	35,9	22,4	
8	8	0	0	92	0,34	42,6	19,4	54,5	
9	12	20	10	58	0,41	2,78	1,4	49,6	наявні деформації усадки, зменшення об'єму на 3,84%
10	8	20	10	62	0,42	21,1	9,7	54,0	наявні деформації усадки, зменшення об'єму на 2,44%
11	10	40	10	40	0,41	1,8	1,03	42,8	візуально фіксується пошкодження
12	10	0	10	80	0,36	42,8	19,8	53,7	
13	10	20	20	50	0,43	2,8	1,4	50,0	
14	10	20	0	70	0,43	43,8	24,4	44,3	
15	10	20	10	60	0,41	4,0	2,9	27,5	наявні деформації усадки, зменшення об'єму на 2,3%

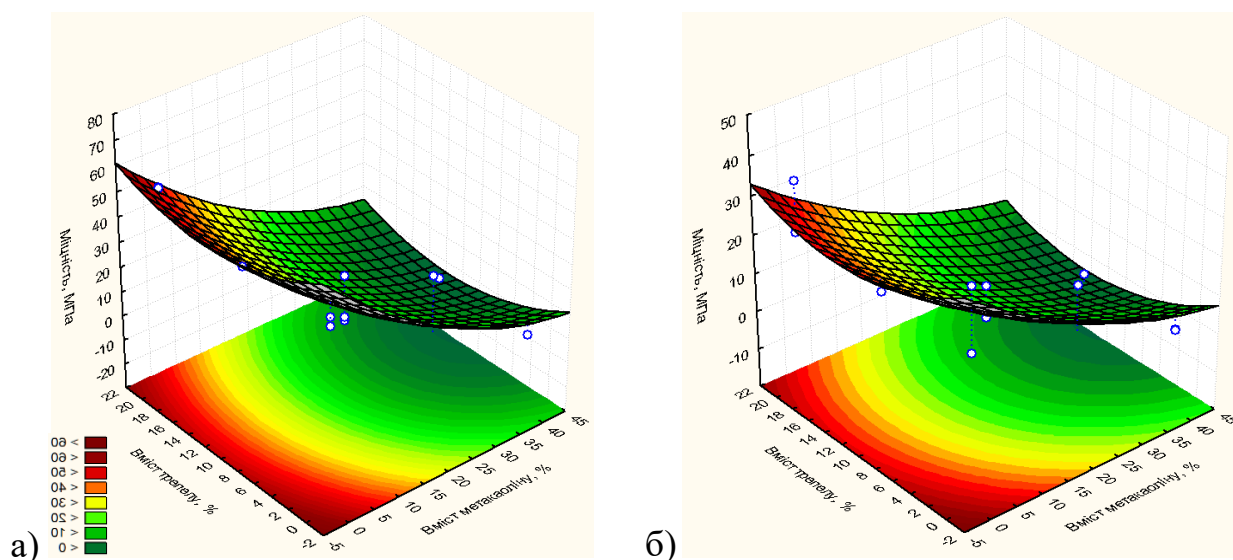


Рисунок 3.4. – Діаграми залежності зміни показників міцності кислотостійких лужних цементів залежно від середовища: а) – н.у., б) – 5% розчин  $H_2SO_4$ .

Результати, отримані на основі проведеного дослідження, фіксують, що тривале витримування зразків у агресивному середовищі має значний деструктивний вплив на структуру цементного каменю розроблених складів.

Найбільшого деструктивного впливу зазнали системи з введенням 40% метаклаону. при мінімальному вмісті лужного компоненту, що складає 8%, деформаційні процеси, що виникають в структурі затверділого штучного каменю характеризуються усадкою, яка складає 4,86%, у порівнянні зі зразками, що зберігались в н.у.

Як і при прискореному методі досліджень, найменшими показниками втрати міцності характеризуються наступні склади: склад 12 з додатковим введенням трепелу у кількості 10% та склад 14 з додатковим введенням метаклаону – 20%.

### **Вплив компонентного складу на процеси структуроутворення**

Процеси структуроутворення кислотостійких лужних цементів досліджували за допомогою гами методів фізико-хімічного аналізу, зокрема: дериватографічного, термогравієметричного аналізу, електронної мікроскопії, а також рентгенофазового аналізу.

Для підвищення вірогідності зафіксованих новоутворень фазовий склад новоутворень кожної композиції оцінювали як мінімум трьома методами аналізу.

Результати проведених досліджень наведено на рисунку 3.5 (дериватографічний і рентгенофазовий аналіз) та 3.6 (електронна мікроскопія)

Згідно із отриманими результатами, можна констатувати, що частина новоутворень знаходиться у слабкозакристалізованому (аморфному) стані. Основний ендотермічний ефект пов'язаний із виділенням структурно зв'язаної води, вміст якої коливається залежно від системи від 10 до 20% за масою. Додаткові ендотермічні ефекти пов'язані із структурними змінами у складі залишків ресурсу аморфного кремнезему, представленого меленим трепелом або метакаоліном.

Для підтвердження фазового складу новоутворень композицій досліджуваних цементів було зроблено електронні мікрофотографії штучного каменю (рис. 3.6.). Використання змішаної кремнеземистої добавки призводить до отримання дрібнозернистою структури матеріалу у загальній щільній спайній структурі, забезпечуючи широко розвинену поверхню новоутворень.

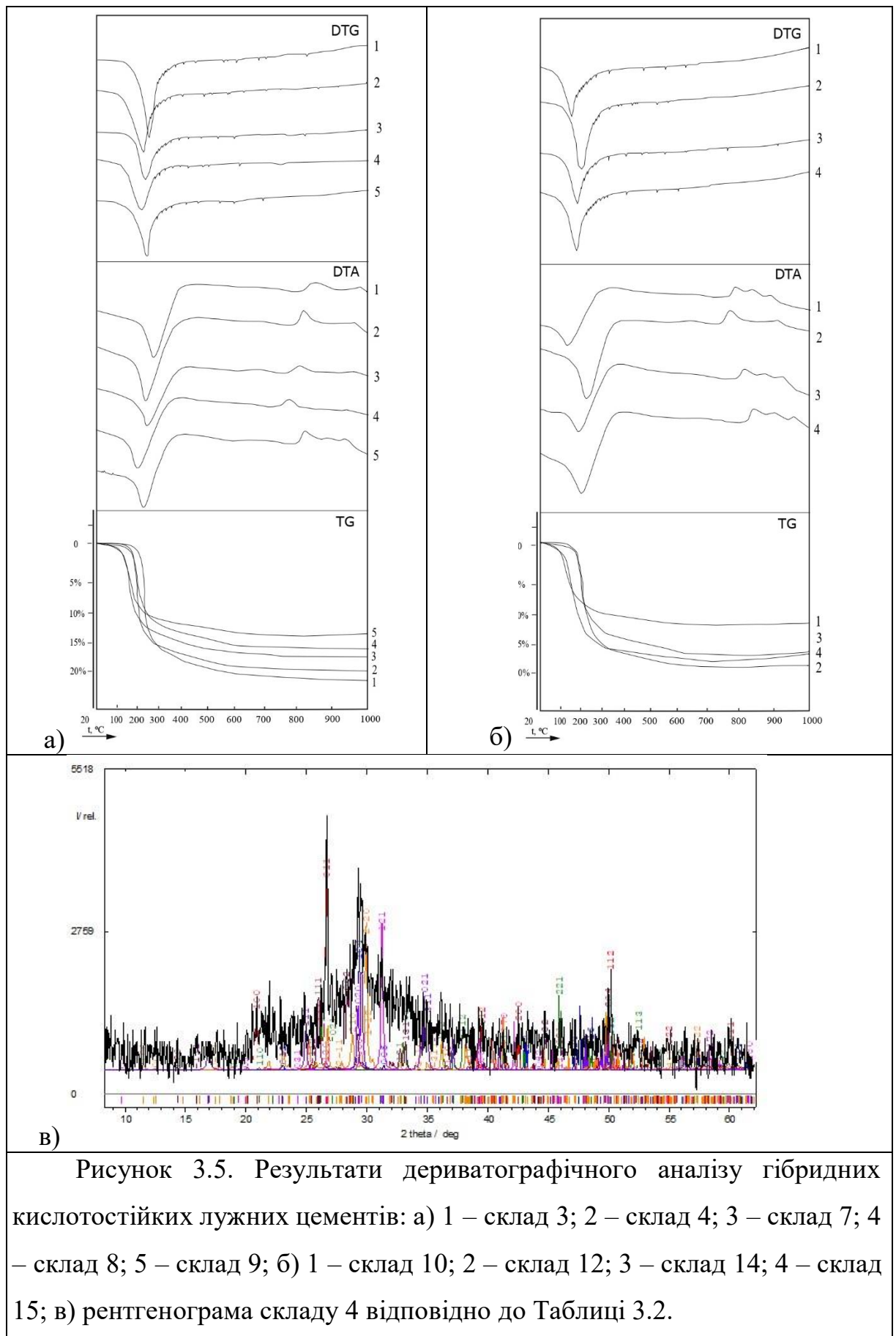
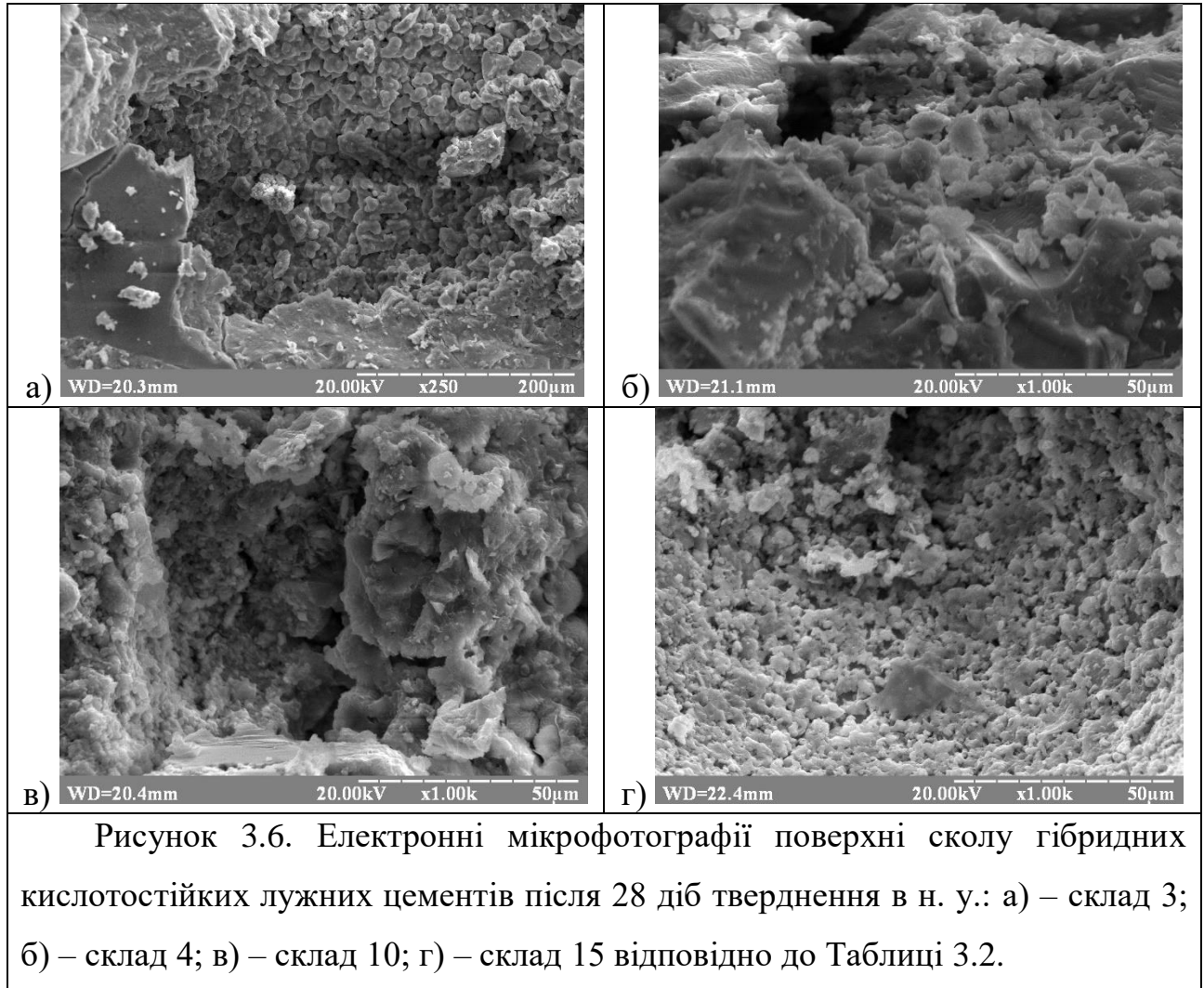


Рисунок 3.5. Результати дериватографічного аналізу гібридних кислотостійких лужних цементів: а) 1 – склад 3; 2 – склад 4; 3 – склад 7; 4 – склад 8; 5 – склад 9; б) 1 – склад 10; 2 – склад 12; 3 – склад 14; 4 – склад 15; в) рентгенограма складу 4 відповідно до Таблиці 3.2.

Отримані результати досліджень дозволяють продовжити роботи у напрямку використання альтернативних джерел аморфного кремнезему, зокрема, техногенних відходів та супутніх продуктів.



Новоутворення систем характеризуються наявністю значної кількості гелю кремнієвої кислоти та продуктів карбонізації системи ( $\text{SiO}_2$  (quartz) – 13,13;  $\text{CaCO}_3$  – 8,54;  $\text{Ca}(\text{CO}_3)$ -aragonite – 13,83;  $\text{Ca}_3\cdot\text{Al}_2\cdot\text{Si}_2$  – 9,00;  $\text{SiO}_2$  (coesite) – 24,60;  $\text{Ca}(\text{SiO}_3)$ -wollaston – 19,86;  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  – 11,04 у % за масою).

Кремнієва кислота забезпечує стійкість каменю до кислотної атаки та забезпечує зростання показнику кислотостійкості у часі внаслідок кристалізації гелю (без значної зміни об'єму новоутворень). Наявність продуктів карбонізації навпаки, знижує показник кислотостійкості внаслідок значної реакційної



здатності у кислотному середовищі, що і обумовлює втрату міцності та ваги у часі. Також зафіксовано наявність новоутворень групи плагіоклазів (лабрадор у різних модифікаціях залежно від компонентного складу системи ( $50-30\% \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 + 50-70\% \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ )) та жисмондіну ( $\text{Ca}_4(\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32})16\text{H}_2\text{O}$ ).

### **3.1.2. Система «доменний гранульований шлак – лужний компонент – червоний шлак»**

За результатами попередніх досліджень було виявлено, що використання значного вмісту метакаоліну та трепелу призводить виникнення суттєвих недоліків, пов'язаних з підвищенням водопотреби системи та зниження показників міцності. З метою усунення цих недоліків, а також підвищення екологічності матеріалу та оцінки можливості зниження його собівартості, на наступному етапі досліджень було розглянуто можливість часткової заміни алюмосилікатних компонентів на червоний шлак (відхід виробництва алюмінію). В звичайних цементних системах використання значної кількості червоного шламу не є можливим з огляду на високий вміст сполук лужних металів та важких елементів, проте це не є проблемою для лужних цементів.

#### **Фізико-механічні показники кислотостійких цементів на основі лужноактивованих в'язучих речовин з використанням червоного шламу**

Експеримент з оцінки впливу червоного шламу проведено у відповідності до дворівневого двофакторного плану побудови експерименту.

Результати проведених досліджень наведені в таблицях 3.7., 3.8 та на рисунках 3.7., 3.8.

Таблиця 3.7. – Результати дослідження ТНГ та строків тужавлення кислотостійких лужних цементів з використанням червоного шламу

№	Вміст компонентів, %				ТНГ, %	Терміни тужавлення, хв	
	МС	ЧШ	МТ	ДГШ		початок	кінець
1	10	20	0	70	23	50	130
2	8	30	0	62	25	75	125
3	12	15	0	73	21	35	65
4	10	30	10	50	26	80	120
5	10	15	5	70	24	75	105
6	12	15	5	68	23	55	85

Таблиця 3.8. – Показники міцності при стиску кислотостійких лужних цементів виготовлених з використанням червоного шламу

№	Вміст компонентів, %				В/Ц	m, г	R <sub>ст</sub> , 28 доба, МПа	Середня густина, кг/м <sup>3</sup>
	МС	ЧШ	МТ	ДГШ				
1	10	20	0	70	0,38	151	36,3	2365
2	8	30	0	62	0,41	135	30,2	2250
3	12	15	0	73	0,36	148	40,2	2300
4	10	30	10	50	0,42	141	38,5	2200
5	10	15	5	70	0,4	143	37,9	2240
6	12	15	5	68	0,37	144	48,5	2250

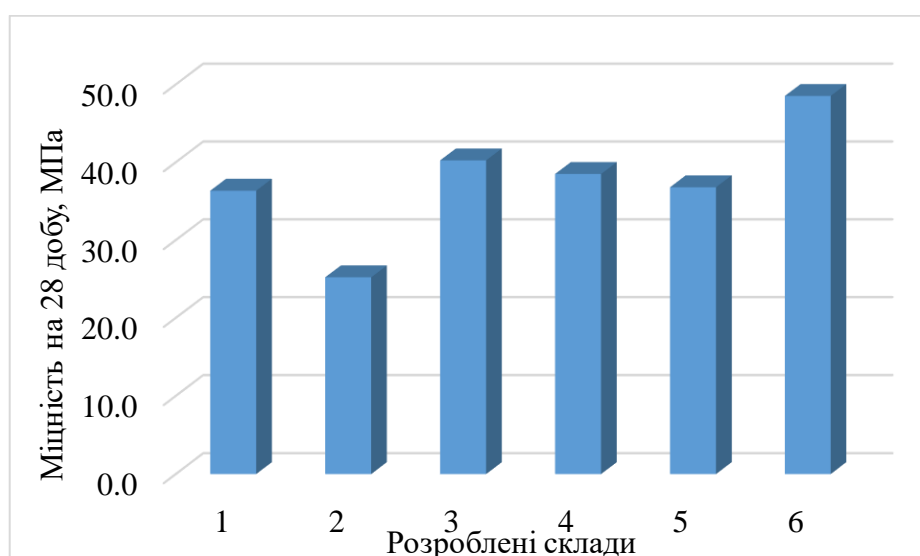


Рисунок 3.7 – Показники міцності при стиску кислотостійких лужних цементів з використанням червоного шламу на 28 добу тверднення

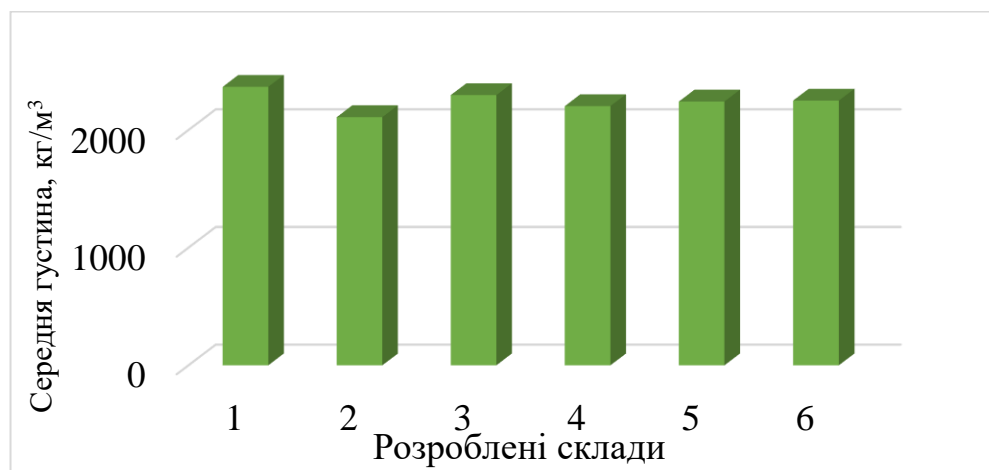


Рисунок 3.8 – Показники середньої густини складів з використанням червоного шламу

Відповідно до отриманих результатів, можна констатувати, що введення метасилікату в межах 10-12% за масою призводить до пришвидшення початку тужавлення системи. Додаткове введення трепелу дещо сповільнює цей процес і приводить показники термінів тужавлення до нормативних значень.

Згідно з результатами досліджень показники міцності на стиск прямопропорційно залежать від вмісту червоного шламу та кількості лужного компоненту. При цьому, додаткове введення трепелу (до 10%) призводить до покращення показників міцності, однак за наявності підвищеної кількості луку в подальшому можуть спричинити зниження коефіцієнта кислотостійкості.

Середня густина зразків виготовлених за даними рецептурами складає 2000-2250 кг/м<sup>3</sup>,

Загалом вивчення міцнісних властивостей досліджуваних композицій показало, що найбільшою залишковою міцністю характеризуються системи із підвищеним вмістом алюмосилікатної складової та зниженим силікатним модулем системи, що відповідає теоретичним передумовам.

**Показники кислотостійкості розроблених цементів на основі лужних в'язучих речовин з використанням червоного шламу**

На основі розроблених складів проведено дослідження коефіцієнту корозійної стійкості зразків. Дослідження проводили відповідно до затвердженої та описаної у Розділі 2 методики шляхом кип'ятіння та витримування.

Результати проведених досліджень наведено в таблицях 3.9., 3.10.

Таблиця 3.9. – Результати випробувань після кип'ятіння зразків на цементному тісті з використанням червоного шламу

№	Вміст компонентів, % за масою				Маса зразка, г		Міцність на 28 добу, МПа		K <sub>c</sub>	Δm, %
	МС	ЧШ	МТ	ДГШ	до кип'ят.	після кип'ят.	до кип'ят.	після кип'ят.		
1	10	20	0	70	17,1	17,0	54,0	50,0	0,92	0,58
2	8	30	0	62	17,9	17,6	50,0	40,0	0,80	1,68
3	12	15	0	73	17,2	16,8	60,0	55,0	0,92	2,33
4	10	30	10	50	17,1	16,9	52,0	45,5	0,88	1,20
5	10	15	5	70	17,1	17,0	55,0	52,5	0,95	0,58
6	12	15	5	68	17,2	17,1	65,0	55,0	0,85	0,58

Таблиця 3.10. – Показники міцності при стиску кислотостійких лужних цементів з використанням червоного шламу після витримування у 5% розчині H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

№	Вміст компонентів, % за масою				В/Ц	R <sub>ст</sub> , МПа		ΔR, %	Примітки
	МС	ЧШ	МТ	ДГШ		60 діб при н.у.	30 діб при дії к-ти		
1	10	20	0	70	0,38	37,8	29,0	23,3	наявні деформації розширення, збільш. об'єму на 2,5%
2	8	30	0	62	0,41	31,4	23,7	24,5	
3	12	15	0	73	0,36	42,5	38,1	10,4	наявні деформації розширення, збільш. об'єму на 1,97%
4	10	30	10	50	0,42	37,7	30,7	18,6	
5	10	15	5	70	0,4	41,0	30,4	25,8	наявні деформації розширення, збільш. об'єму на 0,74%
6	12	15	5	68	0,37	51,0	38,7	24,1	наявні деформації розширення, збільш. об'єму на 2,5%

У відповідності до значення коефіцієнта кислотостійкості, який становить  $K_c \geq 0,8$ , цемент, розроблений на основі даних композиційних складів, є кислотостійким. Це підтверджується також показником втрати маси зразків після проведення досліджень, який складає менше 2,5%.

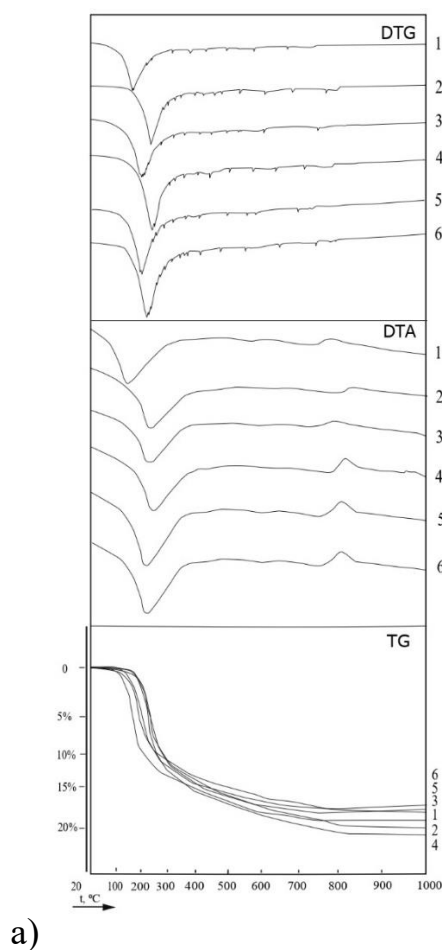
Аналіз отриманих результатів засвідчив, що використання червоного шламу на заміну частини алюмосилікатного компонента не призводить до зниження стійкості матеріалу до дії корозійного середовища при кип'ятінні. Найменшими руйнуваннями внаслідок кип'ятіння характеризуються матеріали із найбільшим вмістом алюмосилікатної складовою при одночасному підвищеному вмісті силікатного компонента в системі.

**Вплив компонентного складу на процеси структуроутворення цементів на основі лужних в'язучих речовин з використанням червоного шламу**

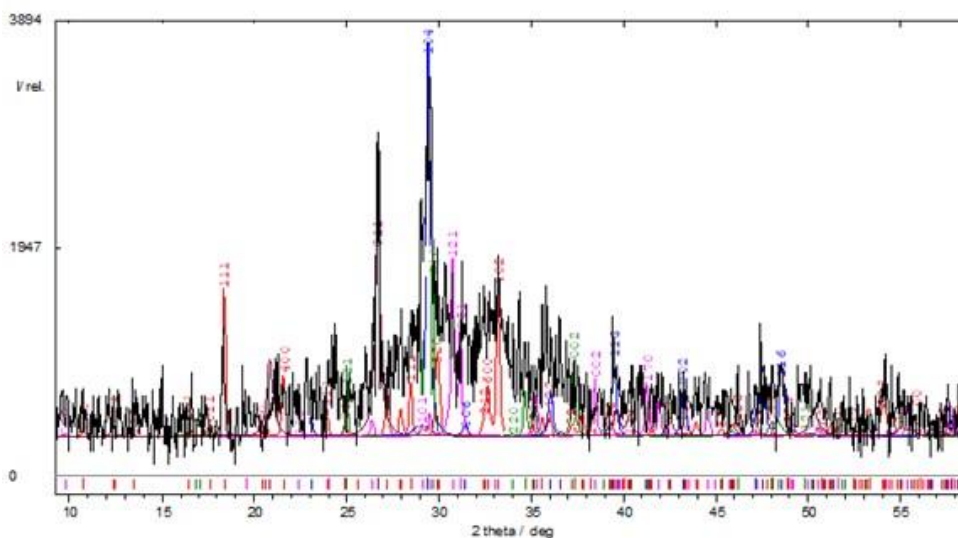
Серед різних потенційно доступних джерел аморфного кремнезему значну увагу привертає можливість застосування червоного шламу – великотонажного відходу виготовлення первинного алюмінію за процесом Байера. З одного боку, рівень його утилізації у світовому масштабі не перевищує 1% від нових надходжень, тому його утилізація є важливою екологічною задачею, а з іншого – наявність у його складі значного вмісту лужних сполук унеможливає його використання у складі традиційних систем, проте може бути цінним джерелом сировини для лужних матеріалів.

Червоний шлам в таких системах використовували як джерело алюмосилікатів, натомість вміст чистого кремнезему підвищували за рахунок використання меленого трепелу. Для підвищення властивостей кислотостійкості шляхом підвищення вмісту алюмосилікатного компонента вміст доменного гранульованого шлаку було обмежено на рівні 50...73 % від маси цементу.

Результати дослідження мікроструктури матеріалу методами рентгенофазового та дериватографічного аналізу наведено на рисунку 3.9, а методами електронної мікроскопії – на рисунку 3.10.



а)



б)

Рисунок 3.9. Результати дериватографічного та рентгенографічного аналізів гібридних кислотостійких лужних цементів з використанням червоного шламу: а) 1 – склад 1; 2 – склад 2; 3 – склад 3; 4 – склад 4; 5 – склад 5; 6 – склад 6 б) рентгенограма складу 5 відповідно до Таблиці 3.7

Згідно з отриманими результатами вміст продуктів карбонізації у % за масою складає:  $\text{Ca}_6(\text{Si}_6\text{O}_{17})(\text{OH})_2$  – 17,73;  $\text{CaCO}_3$  – 29,07;  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  – 21,48;  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_2$  – 13,51;  $\text{SiO}_2$  (quartz) – 18,21. Також за рахунок введення червоного шламу сформовані групи лабрадорів містять сполики титану ( $\text{TiO}_2$ ).

Для підтвердження фазового складу новоутворень композицій досліджуваних цементів було зроблено електронні мікрофотографії штучного каменю (рис. 2.4.).

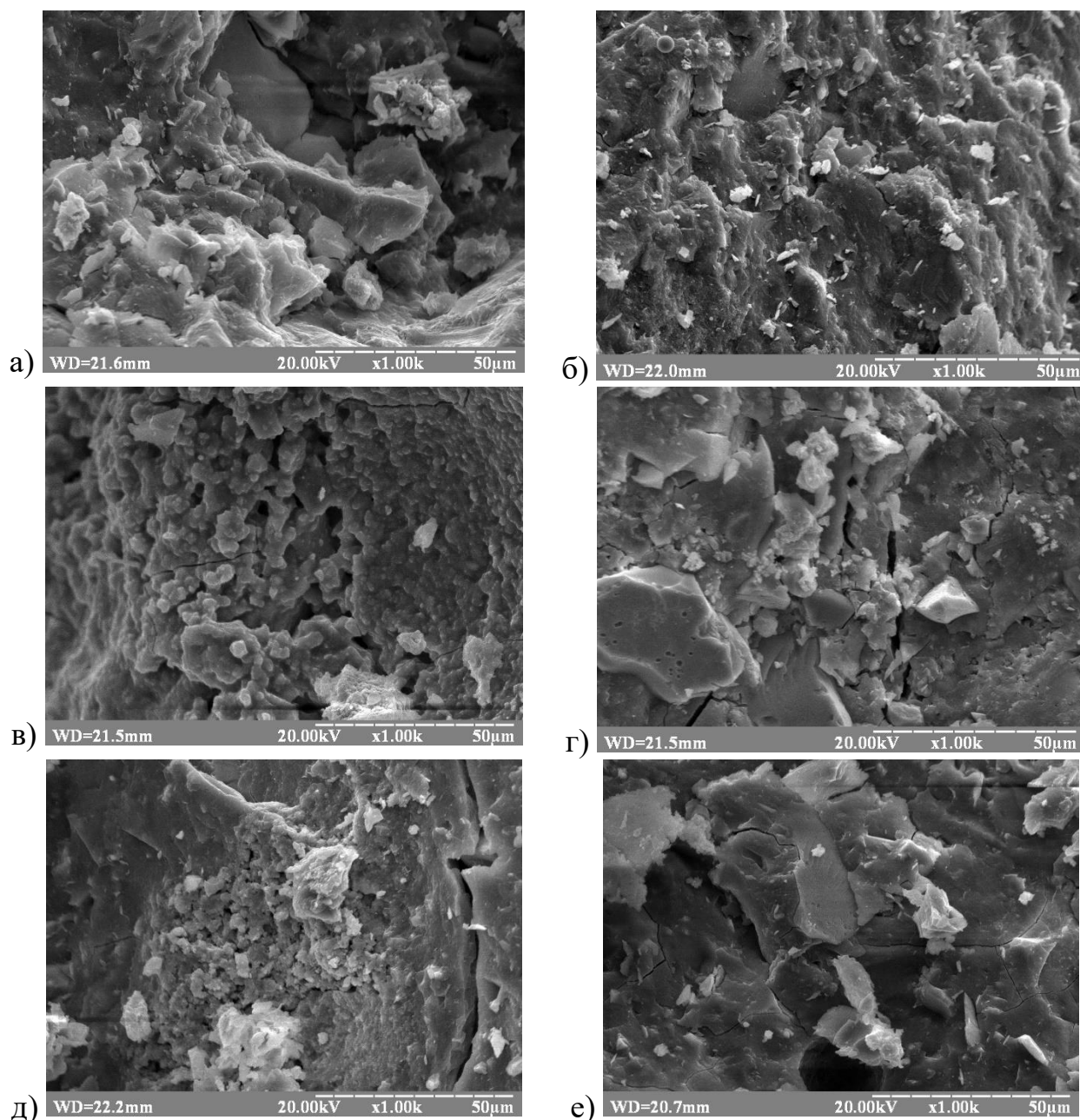


Рисунок 3.10. Електронні мікрофотографії поверхні сколу гібридних кислотостійких лужних цементів з використанням червоного шламу після 28 діб тверднення в н. у.: а) – склад 1; б) – склад 2; в) – склад 3; г) – склад 4; д) – склад 5; е) – склад 6 відповідно до Таблиці 3.7.

### 3.1.3. Система «доменний гранульований шлак – лужний компонент – тринатрій фосфат»

Попередні етапи дослідження базувались на зниженні основності гідросилікатів, що формуються в процесі структуроутворення штучного каменю. А даний – на вивченні ролі аніону на процес отримання кислотостійкого матеріалу в результаті формування фосфатних зв'язків. Це певна аналогія з традиційними кислотостійкими в'язучими, але у даному випадку дослідження проводилися на шлаколужних системах з додавання фосфатних солей.

В якості фосфатної солі було використано тринатрій фосфат (ТНФ) у кількості 2, 4 та 6%.

#### Фізико-механічні показники кислотостійких цементів на основі лужних в'язучих речовин з використанням ТНФ

Використання тринатрійфосфату у складі системи дозволило дещо змінити показники досліджуваних цементів.

Результати проведених досліджень наведені в таблицях 3.11., 3.12. та на рисунках 3.11., 3.12.

Таблиця 3.11. – Результати дослідження ТНГ та строків тужавлення кислотостійких лужних цементів з використанням тринатрій фосфату

№	Вміст компонентів, %				ТНГ, %	Терміни тужавлення, хв	
	МС	ТНФ	МК	ДМК		поч.	кін.
1	10	0	0	90	22,0	30	50
2	10	2	0	88	20,5	60	80
3	10	4	0	86	19,5	70	90
4	10	6	0	84	18,5	75	95
5	10	0	10	80	25,5	45	85
6	10	2	10	78	25,0	60	100
7	10	4	10	86	24,5	65	110
8	10	6	10	84	23,5	70	115



Таблиця 3.12 . – Показники міцності при стиску кислотостійких лужних цементів виготовлених з використанням тринатрій фосфату

№	Вміст компонентів, % за масою				В/Ц	m, г	R <sub>ст</sub> , 28 доба, МПа	Середня густина, кг/м <sup>3</sup>
	МС	ТНФ	МК	ДМК				
1	10	0	0	90	0,36	146	45,1	2344
2	10	2	0	88	0,36	151	41,6	2359
3	10	4	0	86	0,36	136	44,2	2267
4	10	6	0	84	0,35	144	46,2	2242
5	10	0	10	80	0,39	153	35,0	2391
6	10	2	10	78	0,39	142	1,9	2211
7	10	4	10	86	0,38	145	1,5	2297
8	10	6	10	84	0,37	143	2,2	2242



Рисунок 3.11 - Показники міцності при стиску кислотостійких лужних цементів з додаванням тринатрій фосфату на 28 добу тверднення

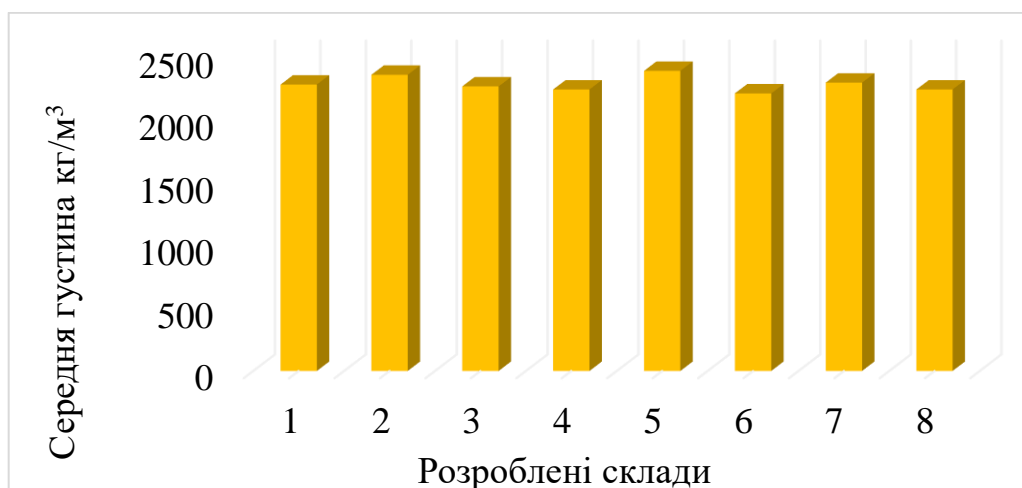


Рисунок 3.12 – Показники середньої густини складів з додаванням тринатрій фосфату

Результати дослідження компонентних складів підтверджують, що відсотковий вміст тринатрій фосфату прямопропорційно впливає на показник ТНГ та терміни тужавлення системи. Зі збільшенням кількості тринатрій фосфату показник ТНГ зменшується. За наявності в системі 6% тринатрій фосфату, ТНГ = 18,5% (склад 4), порівняно зі складом 1 без використання тринатрій фосфату, де ТНГ складає – 22,0%. Що стосується термінів тужавлення, то даний показник, навпаки збільшується, що також має позитивний вплив на структуроутворення цементного каменю.

Також прослідковується незначний вплив введення тринатрій фосфату до 6% на показники міцності в системі «доменний гранульований шлак – лужний компонент – тринатрій фосфату». Тоді як взаємодія з метаксаоліном в системі «доменний гранульований шлак – лужний компонент – метаксаолін – тринатрій фосфат» призводить до значної встати міцності на 28 добу тверднення. Навіть при введенні тринатрій фосфату у кількості 2% міцність на стиск складає 1,9 МПа (склад 6).

Середня густина зразків виготовлених за даними рецептурами складає 2300-2450 кг/м<sup>3</sup>,

**Показники кислотостійкості розроблених цементів на основі лужних в'язучих речовин з використанням тринатрій фосфату (ТНФ)**

На основі розроблених складів досліджували кислотостійкість згідно затверджених методик.

Результати проведених досліджень наведені в таблицях 3.13. та 3.14.

Таблиця 3.13. – Результати випробувань після кип'ятіння зразків на цементному тісті з додаванням ТНФ

№	Вміст компонентів, % за масою				Маса зразка, г		Міцність на 28 добу, МПа		K <sub>c</sub>	Δm, %
	МС	ТНФ	МК	ДМК	до кип'ят.	після кип'ят.	до кип'ят.	після кип'ят.		
1	10	0	0	90	18,6	17,9	76,3	56,0	0,73	3,7
2	10	2	0	88	17,9	16,1	75,0	72,5	0,97	10,1
3	10	4	0	86	18,1	16,9	50,0	42,5	0,85	6,6
4	10	6	0	84	18,0	16,2	57,5	50,0	0,87	10,0
5	10	0	10	80	16,8	15,2	57,5	47,5	0,83	9,5
6	10	2	10	78	17,0	15,3	40,0	22,5	0,56	10,0
7	10	4	10	86	15,9	13,3	35,0	17,5	0,50	16,4
8	10	6	10	84	15,5	13,3	40,0	20,0	0,50	14,2

Таблиця 3.14. – Показники міцності при стиску кислотостійких лужних цементів з використанням тринатрій фосфату після витримання у 5% розчині H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

№	Вміст компонентів, % за масою				В/Ц	R <sub>ст</sub> , МПа		ΔR, %	Примітки
	МС	ТНФ	МК	ДМК		60 діб при н.у.	30 діб при дії к-ти		
1	10	0	0	90	0,36	42,2	34,1	19,2	
2	10	2	0	88	0,36	35,6	30,0	15,7	наявні деформації розширення, збільш. об'єму на 2,5%

3	10	4	0	86	0,36	40,1	28,8	28,2	наявні деформації розширення, збільш. об'єму на 2,0%
4	10	6	0	84	0,35	57,0	29,0	49,1	наявні деформації розширення, збільш. об'єму на 1,0%
5	10	0	10	80	0,39	40,3	26,7	34,0	наявні деформації розширення, збільш. об'єму на 3,2%
6	10	2	10	78	0,39	5,4	1,6	70,3	візуально фіксується пошкодження; наявні деформації розширення, збільш. об'єму на 3,0%
7	10	4	10	86	0,38	2,4	1,2	50,0	наявні деформації розширення, збільш. об'єму на 1,8%
8	10	6	10	84	0,37	3,0	2,6	13,4	наявні деформації розширення, збільш. об'єму на 1,3%

За результатами прискореного методу визначення кислотостійкості цементних систем, можна зробити висновок, що введення в систему до 6% тринатрій фосфату призводить до збільшення коефіцієнта кислотостійкості. Найкращий результат отримується при наявності в компонентному складі 2% тринатрій фосфату, при цьому коефіцієнт кислотостійкості складає  $K_c = 0,97$ , а втрата маси після випробування знаходиться в межах 10%.

Метод витримування підтверджує ефективність використання тринатрій фосфату для підвищення кислотостійкості лужних систем. Оптимальним залишається вміст тринатрій фосфату у кількості 2% (втрата міцності складає 15,7%). Однак за умов витримування зразків даного складу в умовах агресивного середовища прослідковується наявність деформаційних процесів розширення в структурі матеріалу. Збільшення об'єму досліджуваних зразків не перевищує 2,5%.

**Вплив компонентного складу на процеси структуроутворення цементів на основі лужних в'язучих речовин з використанням ТНФ**

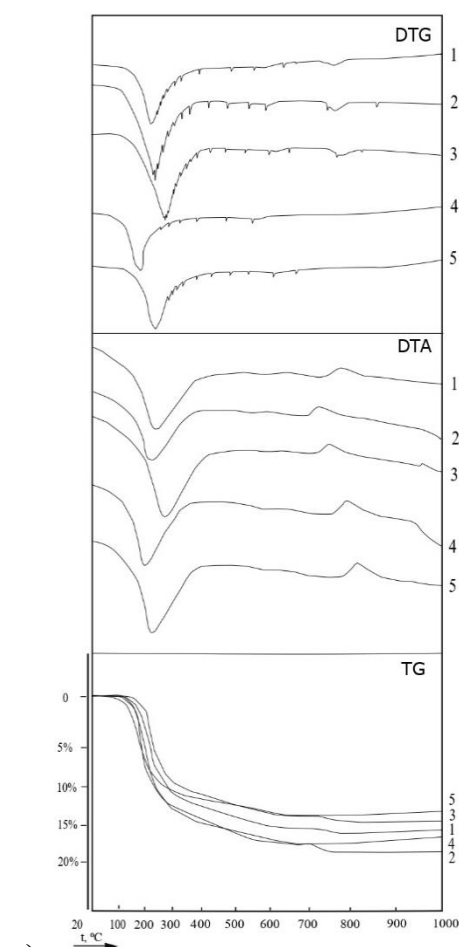
Аналіз літературних джерел засвідчує позитивний вплив фосфатів натрію на кислотостійкість систем. Зокрема, відомий кислотостійкий цемент на основі

рідкого скла та кремнійфториду натрію також містить подібні сполуки. Тому було прийнято рішення дослідити доцільність використання добавок, представлених фосфатом натрію, на кислотостійкі лужні цементи.

Для оцінювання впливу тринатрійфосфату натрію на процеси структуроутворення досліджено композиції лужних цементів із фіксованим вмістом метасилікату натрію 10% від маси цементу.

Композиційний склад кислотостійких лужних цементів із використанням ТНФ наведено у таблиці 3.11.

З огляду на результати попередніх досліджень. Вміст фосфату у такій системі було обмежено на рівні 6% за масою. Використання більшої кількості добавки має негативний ефект на кінетику розвитку міцності шлаколужних систем. Відповідно, вміст основного алюмосилікатного компонента, представленого доменним гранульованим шлаком, становив 84-90 % за масою.



a)

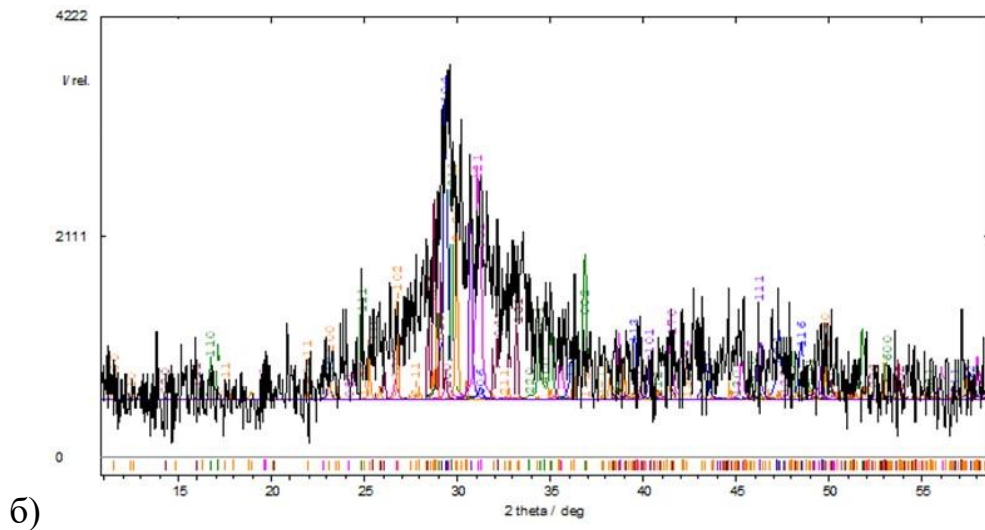
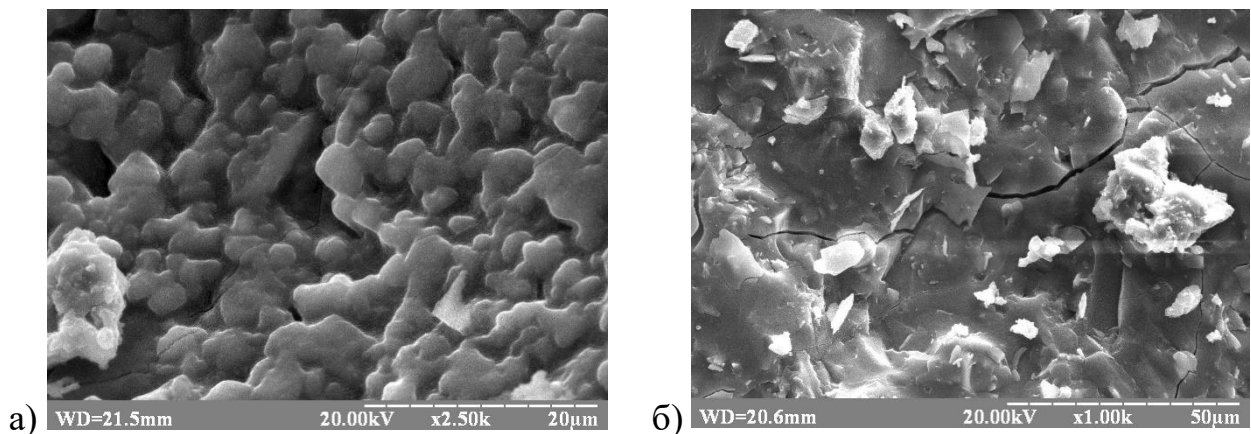


Рисунок 3.13. Результати дериватографічного та рентгенографічного аналізів гібридних кислотостійких лужних цементів з використанням ТНФ: а) 1 – склад 1; 2 – склад 2; 3 – склад 3; 4 – склад 4; б) рентгенограма складу 3 відповідно до Таблиці 3.11

Для підтвердження фазового складу новоутворень композицій досліджуваних цементів було зроблено електронні мікрофотографії штучного каменю (рис. 3.14.).



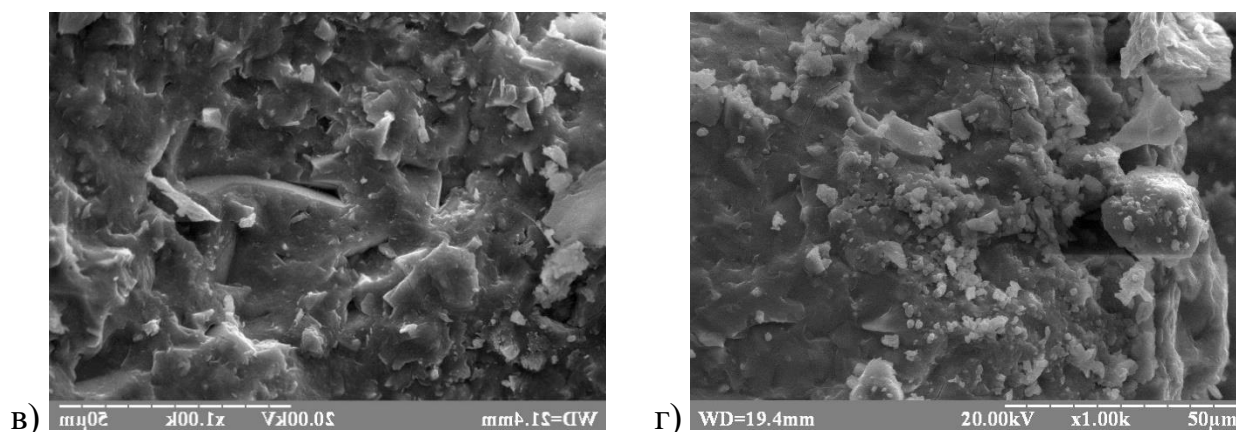


Рисунок 3.14. Електронні мікрофотографії поверхні сколу гібридних кислотостійких лужних цементів з використанням ТНФ після 28 діб тверднення в н. у.: а) – склад 1; б) – склад 2; в) – склад 3; г) – склад 4 відповідно до Таблиці 3.11.

Результати проведених досліджень показали, що підвищення вмісту фосфату натрію у складі досліджуваних систем призводить до формування більш щільної компактної структури новоутворень із низькою дефектністю структури на відміну від дрібнозернистою структури бездобавочного зразка.

Результати рентгенофазового аналізу свідчать про наявність продуктів карбонізації, коєциту та частково до появи гелю кремнієвої кислоти, яка на більш пізніх етапах тверднення здатна до кристалізації та підвищення кислотостійкості систем. Водночас, наявність фосфатних груп не фіксується для жодної системи, що свідчить до їх розвинення та долучення до процесів структуроутворення кислотостійкого лужного матеріалу на субмікрористалічному рівні. При цьому продукти карбонізації у % за масою складають:  $\text{CaCO}_3$  – 19,58;  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  – 27,38;  $\text{Ca}_3\cdot\text{Al}_2\cdot\text{Si}_2$  – 13,55;  $\text{SiO}_2$  (coesite) – 13,62;  $\text{Ca}(\text{SiO}_3)$  (wollaston) – 11,54;  $\text{SiO}_2$  (stishovit) – 14,33.

### 3.2. Оптимізація складів кислотостійкого лужного цементу в залежності від властивостей та умов структуроутворення

На основі результатів, що враховують переваги та недоліки попередньо розроблених компонентних систем, було проведено оптимізацію відсоткового вмісту додаткових компонентів системи (а саме метаксаоліну та трепелу) та лужного компоненту. Таким чином максимальний вміст метаксаоліну у оптимізованих складах становить 30%, трепелу – 10%, а метасилікату – 14%.

#### Вплив компонентного складу на ТНГ та строки тужавлення оптимізованих складів

Дослідження кислотостійких властивостей проводили за допомогою трифакторного експерименту. Фактори і межі їх варіації представлені в таблиці 3.15., експериментальна матриця з відповідними функціями та визначеними компонентними складами наведена в таблиці 3.16.

Таблиця 3.15. – Вихідні дані для математичного моделювання оптимізованих гібридних лужних цементів з підвищеними показниками кислотостійкості

№	Фактори	Од. вим.	Код	Факторні межі варіації		
				-1	0	1
1	Метасилікат $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (МС)	%	X1	10	12	14
2	Метаксаолін $(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (МК))	%	X2	0	15	30
3	Трепел $(\text{SiO}_2(\text{MT}))$	%	X3	0	5	10



Таблиця 3.16. – Експериментальна матриця з відповідними функціями та визначеними компонентними складами оптимізованих гібридних лужних цементів з підвищеними показниками кислотостійкості

№	План матриці в кодi			План матриці у фізичних величинах, %			ДГШ, %	В/Ц
	X1	X2	X3	МС	МК	МТ		
1	1	1	1	14	30	10	46	0,48
2	-1	1	1	10	30	10	50	0,51
3	1	-1	1	14	0	10	76	0,37
4	-1	-1	1	10	0	10	80	0,38
5	1	1	-1	14	30	0	56	0,42
6	-1	1	-1	10	30	0	60	0,46
7	1	-1	-1	14	0	0	86	0,34
8	-1	-1	-1	10	0	0	90	0,36
9	1	0	0	14	15	5	66	0,41
10	-1	0	0	10	15	5	70	0,42
11	0	1	0	12	30	5	53	0,46
12	0	-1	0	12	0	5	83	0,39
13	0	0	1	12	15	10	63	0,43
14	0	0	-1	12	15	0	73	0,39
15	0	0	0	12	15	5	68	0,42

На цементному тісті, отриманому внаслідок замішування водою, визначали нормальну густоту цементного тіста та строки тужавлення. Результати проведених досліджень наведені в таблиці 3.17.

Таблиця 3.17. – Результати дослідження ТНГ та строків тужавлення кислотостійких лужних цементів оптимізованих складів

№	Вміст компонентів, % за масою				ТНГ, %	Терміни тужавлення, хв	
	МС	МК	трепел	ДГШ		поч.	кін.
1	14	30	10	46	36	190	260
2	10	30	10	50	37	240	375
3	14	0	10	76	25,5	65	110
4	10	0	10	80	26,5	120	210
5	14	30	0	56	32,5	95	180
6	10	30	0	60	34,5	105	250
7	14	0	0	86	20	20	35
8	10	0	0	90	22	30	50
9	14	15	5	66	29,5	80	180
10	10	15	5	70	30,5	150	250
11	12	30	5	53	28,5	240	320
12	12	0	5	83	22,5	50	100
13	12	15	10	63	29	90	220
14	12	15	0	73	27	60	140
15	12	15	5	68	30	75	140

На основі математичної обробки даних побудовано діаграми залежності строків тужавлення від компонентного складу (рис. 3.15.)

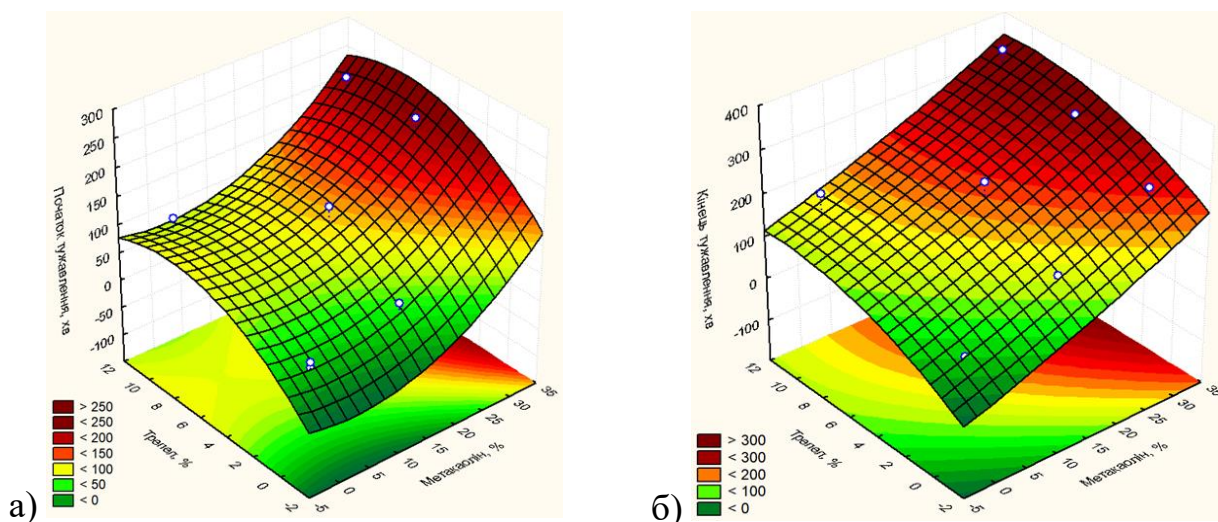


Рисунок 3.15. – Діаграма залежності зміни а) – початку та б) – кінця тужавлення кислотостійких лужних цементів від вмісту в системі метаксоліну та трепелу.

Згідно отриманим результатам, контрольний склад з вмістом метасилікату у кількості 14% (склад 7) характеризується показником ТНГ 20,0%, початком і кінцем тужавлення 20 і 35 хв відповідно. Контрольний склад з вмістом метасилікату у кількості 10% (склад 8) характеризується більшим показником ТНГ 22,0% та початком і кінцем тужавлення 30 і 50 хв відповідно.

Як і в попередньому дослідженні додаткове введення метакаоліну та трепелу призводить до підвищення ТНГ та збільшення термінів тужавлення, але у меншій мірі.

Оптимальним залишається сумісне введення метакаоліну та трепелу. проте їх відсотковий вмісту у кількості 15 та 5% відповідно призводить до отримання кращих показників у порівнянні з попереднім дослідженням. ТНГ не перевищує 30%, а строки тужавлення зберігаються в межах нормативних значень.

Зниження максимального вмісту метакаоліну до 30% та трепелу до 15% в одній системі дозволило знизити показник ТНГ, що призводить до підвищення щільності структури цементного каменю та покращення міцнісних характеристик отриманого матеріалу.

Оптимальними також залишаються показники складів з вибіркоким введенням однієї добавки (метакаоліну у кількості 15% або трепелу – 5%) та, відповідно, збільшенням алюмосилікатної складової.

### **Впливу компонентного складу на міцнісні показники оптимізованих складів**

Як і в попередньому дослідженні, міцність на стиск складів визначали на зразках-кубах з ребром 40 мм, виготовлених з цементно-піщаного розчину (співвідношення 1:3). В якості дрібного заповнювача використано суміш дніпровського піску та стандартного піску Гусарівського родовища. Результати проведених досліджень наведені в таблиці 3.18.

Таблиця 3.18. – Показники міцності при стиску кислотостійких лужних цементів на 28 добу тверднення оптимізованих складів

№	Вміст компонентів, % за масою				В/Ц	m, г	R <sub>ст</sub> , 28 доба, МПа	Середня густина, кг/м <sup>3</sup>
	МС	МК	трепел	ДГШ				
1	14	30	10	46	0,48	141	2,2	2210
2	10	30	10	50	0,51	137	2,1	2125
3	14	0	10	76	0,37	142	45,6	2225
4	10	0	10	80	0,38	132	39,8	2125
5	14	30	0	56	0,42	154	3,0	2305
6	10	30	0	60	0,46	139	2,6	2205
7	14	0	0	86	0,34	147	50,2	2335
8	10	0	0	90	0,36	146	45,1	2345
9	14	15	5	66	0,41	144	48,2	2190
10	10	15	5	70	0,42	141	34,8	2210
11	12	30	5	53	0,46	138	2,5	2195
12	12	0	5	83	0,39	155	38,9	2385
13	12	15	10	63	0,43	134	37,6	2120
14	12	15	0	73	0,39	144	45,8	2245
15	12	15	5	68	0,42	143	40,3	2125

На основі математичної обробки даних побудовано діаграми залежності міцності від компонентного складу (рис. 3.16.)

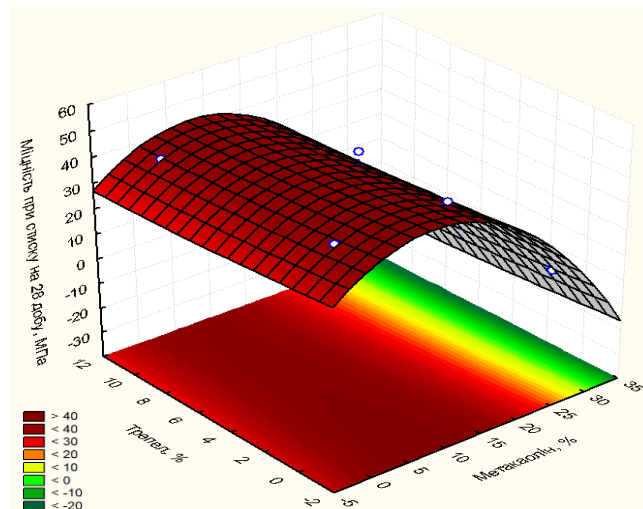


Рисунок 3.16. – Діаграма залежності зміни показників міцності кислотостійких лужних цементів від вмісту в системі метаксоліну та трепелу

Отримані зразки характеризуються середньою густиною в межах 2200-2450 кг/м<sup>3</sup>, що відображено на рис. 3.17

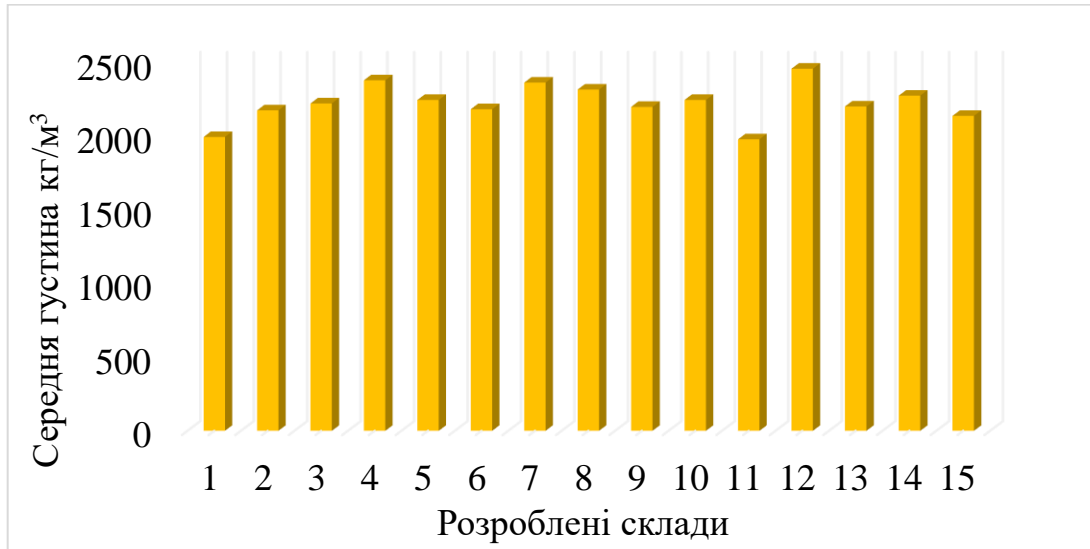


Рисунок 3.17 – Показники середньої густини отриманих складів

Зниження відсоткового вмісту метакаоліну призвело до збільшення показників міцності розроблених систем. найкращими показниками міцності характеризуються склади з вмістом метакаоліну – 15% та вмістом трепелу – 5%.

Введення метакаоліну у кількості 15% при вмісті метасилікату 12% дозволяє отримати матеріал з показником міцності 45,8 МПа на 28 добу.

Також аналіз отриманих результатів дослідження вказує, що використання метасилікату у кількості 14% є недоцільним, адже не призводить до зростання міцності (50,2 МПа) у порівнянні з додаванням 12% (53,65 МПа).

### **Показники кислотостійкості оптимізованих складів за прискореним методом**

У відповідності до аналогії з попереднім дослідженням було застосовано і прискорений метод визначення показника кислотостійкості цементних систем.

Результати проведених досліджень наведені в таблиці 3.19.

Таблиця 3.19. – Результати випробувань після кип'ятіння зразків на цементному тісті оптимізованих складів

№	Вміст компонентів, % за масою				Маса зразка, г		Міцність на 28 добу, МПа		K <sub>c</sub>	Δm, %
	МС	МК	трепел	ДГШ	до кип'ят.	після кип'ят.	до кип'ят.	після кип'ят.		
1	14	30	10	46	14,2	8,1	2,0	-	-	42,9
2	10	30	10	50	14,7	8,9	2,0	-	-	39,5
3	14	0	10	76	16,1	15,9	45,0	30,0	0,67	1,2
4	10	0	10	80	16,9	16,8	57,5	48,0	0,83	0,6
5	14	30	0	56	15,4	10,8	3,8	2,1	0,55	29,8
6	10	30	0	60	15,3	10,4	3,3	2,0	0,6	32,0
7	14	0	0	86	18,0	16,9	65,0	42,5	0,65	6,1
8	10	0	0	90	18,6	17,9	76,3	56,0	0,73	3,7
9	14	15	5	66	16,4	14,8	17,5	10,0	0,57	3,8
10	10	15	5	70	15,8	14,1	35,0	22,5	0,64	10,8
11	12	30	5	53	16,5	14,9	36,3	17,5	0,48	9,7
12	12	0	5	83	17,1	16,0	65,0	40,0	0,61	6,4
13	12	15	10	63	14,1	8,5	32,0	20,6	0,64	39,7
14	12	15	0	73	16,1	15,0	60,0	32,5	0,54	6,8
15	12	15	5	68	16,2	14,6	50,0	25,0	0,5	13,6

Отримані результати підтверджують позитивний вплив зниження вмісту метаксаоліну на показники кислотостійкості розроблених систем. загальний показник кислотостійкості отриманих систем збільшився до позначки 0,64 у порівнянні з переднім дослідженням, де даний показник складав 0,49.

Водночас зниження вмісту трепелу до 10% на ряду зі збільшенням вмісту МС призвело до зниження коефіцієнта кислотостійкості до позначки 0,67 (склад 3).

**Показники кислотостійкості оптимізованих складів шляхом  
витримування в агресивному середовищі**

Як і в попередньому дослідженні, визначення показника кислотостійкості отриманих складів, проводилось шляхом витримування зразків з цементно-піщаного розчину (співвідношення 1:3) у 5% розчині сірчаної кислоти (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) протягом 30 діб, після попереднього набору ними міцності протягом 28 діб в н.у.

Результати проведених досліджень наведені в таблиці 3.20. та на рисунку 3.18.

Таблиця 3.20. – Показники міцності при стиску кислотостійких лужних цементів після витримування у 5% розчині  $H_2SO_4$

№	Вміст компонентів, %				В/Ц	$R_{ст}$ , МПа		$\Delta R$ , %	Примітки
	МС	МК	трепел	ДГШ		60 діб при н.у.	30 діб при дії к-ти		
1	14	30	10	46	0,48	1,7	1,45	14,7	візуально фіксується пошкодження
2	10	30	10	50	0,51	1,11	-	-	візуально фіксується пошкодження
3	14	0	10	76	0,37	44,6	37,2	16,6	
4	10	0	10	80	0,38	33,4	30,1	9,8	
5	14	30	0	56	0,42	2,4	2,1	12,5	візуально фіксується пошкодження
6	10	30	0	60	0,46	1,6	1,3	12,5	візуально фіксується пошкодження
7	14	0	0	86	0,34	49,8	43,2	13,3	
8	10	0	0	90	0,36	42,2	34,1	19,2	
9	14	15	5	66	0,41	36,0	34,0	5,6	
10	10	15	5	70	0,42	38,1	29,7	22,0	
11	12	30	5	53	0,46	1,7	1,1	35,3	наявні деформації розширення, збільш. об'єму на 1,25%
12	12	0	5	83	0,39	33,5	30,0	10,4	
13	12	15	10	63	0,43	31,2	26,4	15,4	
14	12	15	0	73	0,39	39,5	37,1	6,1	наявні деформації розширення, збільш. об'єму на 1,25%
15	12	15	5	68	0,42	45,7	34,7	24,1	

Зниження відсоткового вмісту метакаоліну позитивно вплинуло на деформаційні явища. Максимальне відхилення складає 1,25% у бік розширення об'єму затверділого зразка. Також значно зменшились показники втрати міцності. Використання метакаоліну у кількості 15% за наявності 12%

метасилікату обумовлює втрату міцності композицій, що складає 6,1% у порівнянні зі зразками, які перебували в н.у.

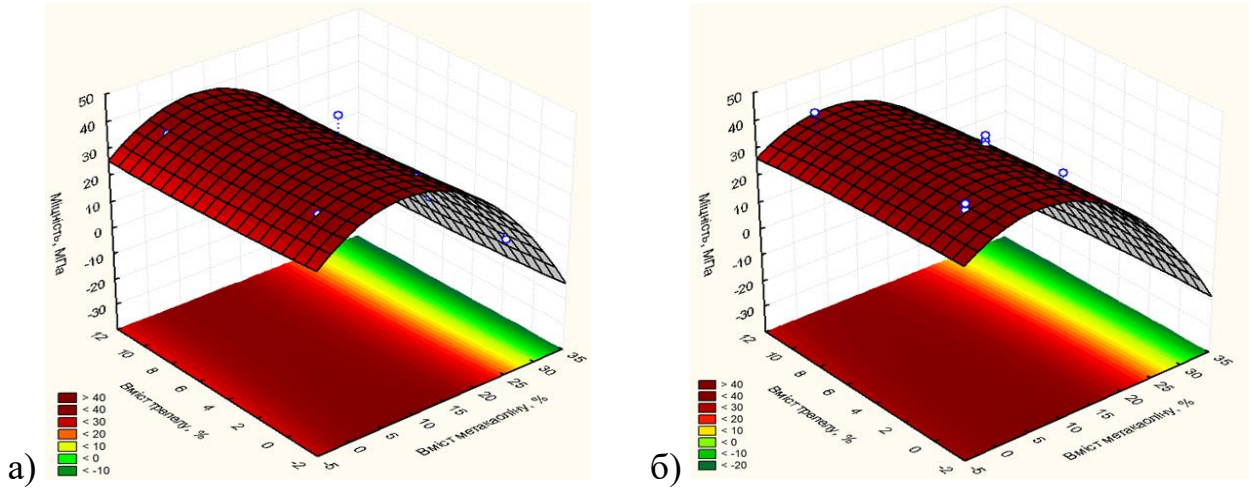


Рисунок 3.18 – Діаграми залежності зміни показників міцності оптимізованих кислотостійких лужних цементів залежно від середовища: а) – н.у., б) – 5% розчин  $H_2SO_4$ .



### 3.3. Висновки по розділу

1. Визначено вплив компонентного складу на фізико-механічні характеристики та показники кислотостійкості гібридних лужноактивованих цементних систем, а саме системи «доменний гранульований шлак – лужний компонент» та «доменний гранульований шлак – лужний компонент – метаксаолін – трепел».

2. Оптимізовано компонентні склади розроблених систем для забезпечення покращених експлуатаційних характеристик отриманого матеріалу. Визначено оптимальний вміст добавок метаксаоліну (до 15%) та трепелу (до 10%), що забезпечує підвищені показники кислотостійкості цементних систем ( $K_c = 0,83$ ).

3. Підтверджено можливість часткової заміни алюмосилікатних компонентів на червоний шлак (відхід виробництва алюмінію) для отримання лужних цементів з підвищеними показниками кислотостійкості. Виявлено, що введення до 30% червоного шламу дає змогу отримати матеріал з коефіцієнтом кислотостійкості  $K_c \geq 0,8$ .

4. Проведено дослідження впливу тринатрій фосфату на показники кислотостійкості гібридних лужноактивованих систем. Виявлено значне підвищення коефіцієнта кислотостійкості ( $K_c = 0,97$ ) за рахунок додаткового введення тринатрій фосфату у кількості 2%.

5. Визначено, що частина новоутворень знаходиться у слабкозакристалізованому (аморфному) стані. Основний ендотермічний ефект пов'язаний із виділенням структурно зв'язаної води, вміст якої коливається залежно від системи від 10 до 20% за масою. Додаткові ендотермічні ефекти пов'язані із структурними змінами у складі залишків ресурсу аморфного кремнезему, представленого меленим трепелом або метаксаоліном. Також зафіксовано наявність новоутворень групи плагіоклазів (лабрадор у різних модифікаціях залежно від компонентного складу системи) та жисмондіну.

## РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КИСЛОТОСТІЙКИХ БЕТОНІВ

### 4.1. Вплив виду кислотного середовища на фізико-механічні показники кислотостійких бетонів

Досліджено вплив агресивного середовища на основі розчинів різних кислот на основні фізико-механічні характеристики бетонів на основі гібридних кислотостійких лужних цементів.

В якості об'єкта дослідження обрано дрібнозернисті бетони (співвідношення кислотостійких лужний цемент:дрібний заповнювач = 1:3). Міцність на стиск розроблених складів визначали на зразках-кубах з ребром 40 мм. В якості дрібного заповнювача використано суміш дніпровського піску та стандартного піску Гусарівського родовища.

За допомогою засобу математичного моделювання запропоновано проведення експерименту зі встановлення залежності між міцністю бетону після витримування в 5 % розчині хлоридної кислоти (HCl) та його складом (рис. 4.1). Аналогічна обробка результатів проведена і для 5% розчину азотної кислоти (HNO<sub>3</sub>) (рис. 4.2).

Фізичні показники отриманих результатів, на яких базуються дані залежності, наведено в таблиці 4.1.

Отримані значення чітко відображають інтенсивність та ступінь зниження показників міцності на стиск в часі для складів, які витримувались у розчинах кислот. Так, зразки які перебували у 5-% розчині хлоридної кислоти зазнали більшої деструкції у порівнянні зі зразками з азотної кислоти. Найбільше значення залишкової міцності для обох середовищ становлять склади з додатковим введенням трепелу у кількості 20% при вмісті лужного компоненту 12% (склад 3) та у кількості 10% при вмісті метасилікату 10% (склад 12). Міцність на стиск зразків, виготовлених за даними композиціями випробуваних після 90 діб витримування у розчинах хлоридної та азотної кислоти складає від 43,1 МПа до 45,7 МПа та від 47,1 МПа до 49,7 МПа відповідно.

Таблиця 4.1. – Показники залишкової міцності складів кислотостійких лужних бетонів після витримання в розчинах хлоридної та азотної кислот

Склад №	Міцність при стиску ( $R_{ст}$ ), МПа									
	28 доба, н.у.	60 доба, н.у.	30 доба, 5% р-н HCl	30 доба, 5% р-н HNO <sub>3</sub>	90 доба, н.у.	60 доба 5% р-н HCl	60 доба 5% р-н HNO <sub>3</sub>	120 доба, н.у.	90 доба 5% р-н HCl	90 доба 5% р-н HNO <sub>3</sub>
1	3,5	3,8	2,0	3,0	4,0	2,1	3,1	4,5	2,0	3,0
2	4,0	4,2	3,3	3,5	4,5	2,8	3,2	5,1	2,1	3,0
3	51,5	52,9	43,5	46,3	55,3	41,6	45,8	57,4	43,1	47,1
4	47,8	50,5	40,6	43,2	52,5	40,5	42,5	54,5	37,5	40,8
5	5,2	5,5	4,0	4,5	6,1	3,8	4,0	7,0	3,2	3,9
6	5,1	5,4	3,9	4,4	6,1	3,5	4,0	7,0	3,0	3,8
7	46,3	50,7	40,5	41,6	53,0	42,5	43,6	58,1	41,0	44,0
8	42,4	43,6	34,6	37,5	48,5	37,2	39,5	52,5	38,8	41,3
9	39,8	42,8	30,8	32,6	44,6	31,2	33,8	49,5	32,0	34,0
10	38,5	43,8	31,4	34,7	45,0	32,8	35,4	50,2	33,1	36,1
11	5,2	5,4	4,4	4,6	6,2	4,0	4,4	6,9	3,5	4,0
12	51,5	52,9	45,3	47,9	55,8	46,5	48,5	61,0	45,7	49,7
13	7,2	8,0	6,1	6,4	9,1	5,0	6,0	9,8	5,0	5,8
14	47,8	51,3	40,5	42,5	53,8	42,0	44,0	58,3	40,0	42,2
15	46,3	50,7	38,4	40,6	52,6	40,2	42,3	56,5	38,5	42,0

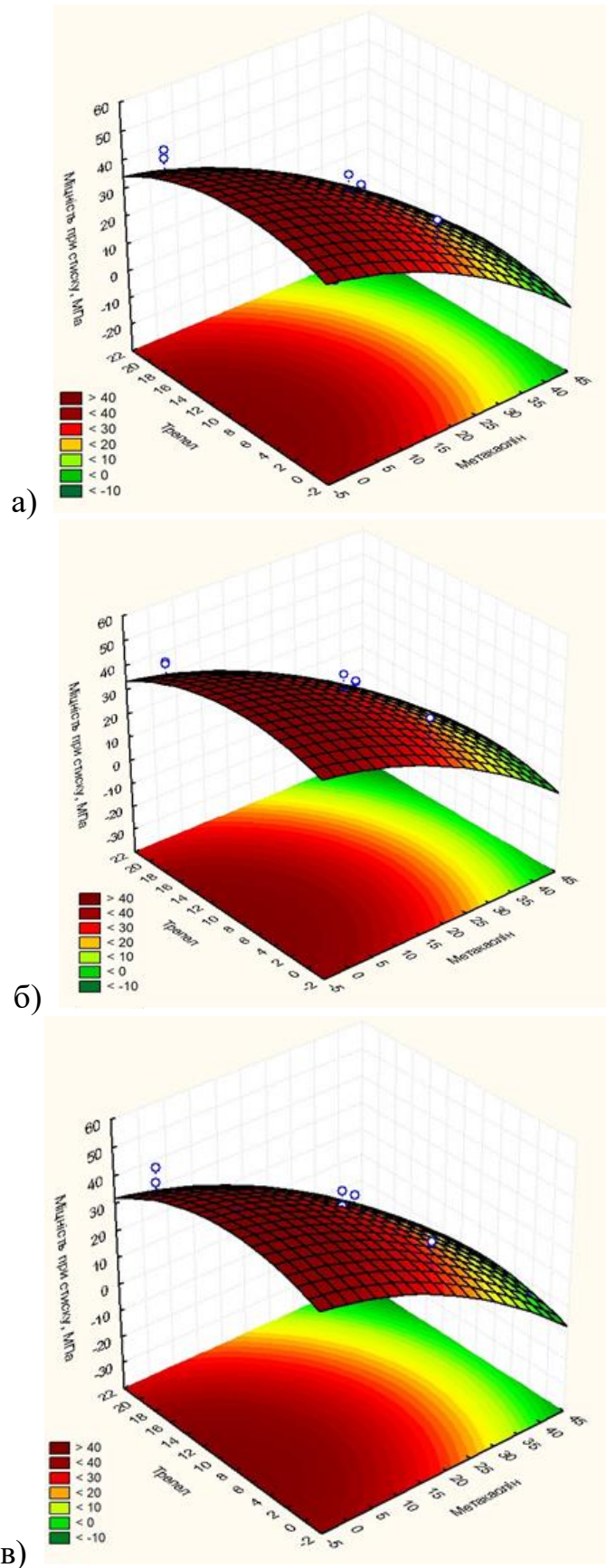


Рисунок 4.1. Показники міцності бетонів на основі гібридних лужних цементів після витримування в 5-% розчині хлоридної кислоти (HCl): а) протягом 30 діб; б) протягом 60 діб; в) протягом 90 діб

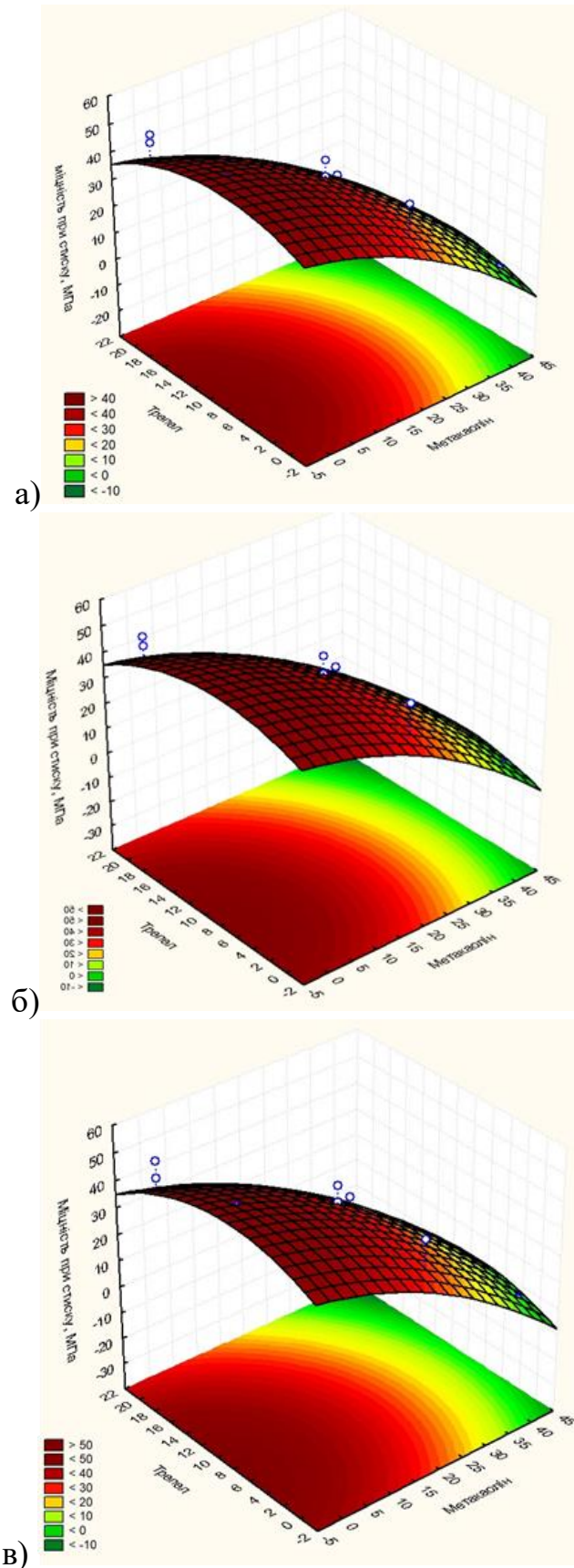


Рисунок 4.2. Показники міцності бетонів на основі гібридних лужних цементів після витримування в 5-% розчині нітратної кислоти ( $\text{HNO}_3$ ): а) протягом 30 діб; б) протягом 60 діб; в) протягом 90 діб.

Найгіршими показниками, протягом всього експерименту, характеризуються склади з підвищеним вмістом метакаоліну (40%). Однак зниження його відсоткового вмісту до позначки 20 дозволяє отримати матеріали з міцність в межах від 32,0 МПа до 40,0 МПа для хлоридної кислоти та від 34,0 МПа до 42,2 МПа для азотної кислоти, після випробування на 90 добу.

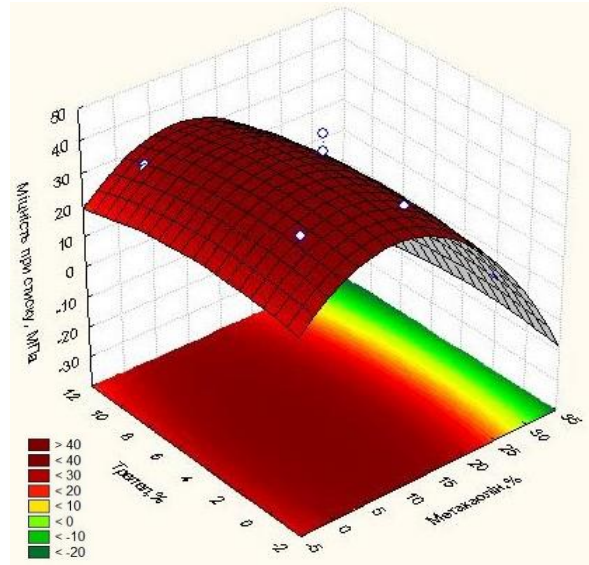
**Бетони на основі композицій оптимізованих гібридних лужних цементів з підвищеними показниками кислотостійкості**

За допомогою засобу математичного моделювання досліджено ступінь втрати міцності бетонів на основі оптимізованих складів кислотостійких цементів після витримування в 5 % розчині хлоридної кислоти (HCl) (рис. 4.3). Аналогічна обробка результатів проведена і для 5% розчину азотної кислоти (HNO<sub>3</sub>) (рис. 4.4). Фізичні показники отриманих результатів, на яких базуються дані залежності наведені в таблиці 4.2.

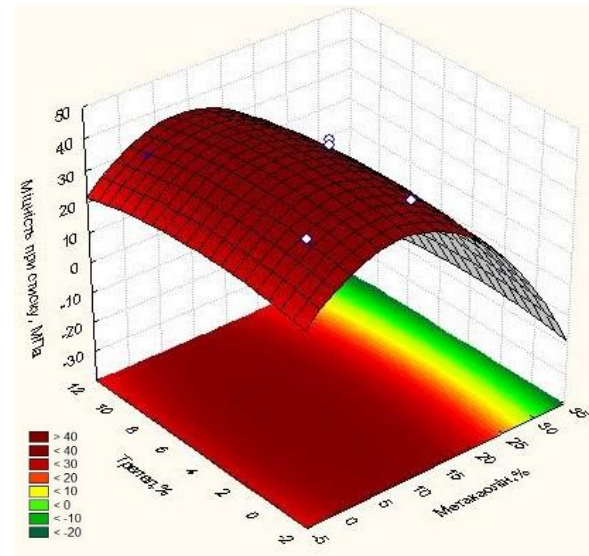
Таблиця 4.2. – Показники залишкової міцності оптимізованих складів кислотостійких лужних бетонів після витримування в розчинах хлоридної (HCl) та азотної кислот (HNO<sub>3</sub>)

Склад №	Міцність при стиску (R <sub>ст</sub> ), МПа									
	28 доба, н.у.	60 доба, н.у.	30 доба, 5% р-н HCl	30 доба, 5% р-н HNO <sub>3</sub>	90 доба, н.у.	60 доба 5% р-н HCl	60 доба 5% р-н HNO <sub>3</sub>	120 доба, н.у.	90 доба 5% р-н HCl	90 доба 5% р-н HNO <sub>3</sub>
1	4,3	4,7	3,3	4,3	5,0	3,2	4,4	5,5	3,4	4,6
2	4,2	4,3	3,7	3,8	4,9	3,5	3,8	5,1	3,7	4,3
3	45,6	46,8	34,2	42,5	49,4	35,4	41,3	52,3	37,5	40,5
4	41,5	43,3	32,9	38,5	45,5	35,0	39,0	47,3	36,0	41,4
5	5,0	5,4	3,4	5,0	6,0	3,5	5,2	6,3	3,5	5,5
6	4,5	4,6	3,8	4,0	5,1	3,5	4,3	5,7	3,4	4,7
7	40,2	42,5	33,6	38,4	47,1	32,0	40,5	50,0	35,0	42,3
8	45,1	46,2	42,5	41,0	50,3	40,5	43,0	52,0	43,5	43,5
9	48,2	50,2	45,8	45,8	51,3	43,2	44,0	53,6	44,0	45,0
10	34,8	38,1	33,4	32,1	42,3	35,6	35,5	48,8	38,0	37,0
11	4,7	4,9	3,8	4,0	5,4	4,0	4,3	5,9	4,2	4,8
12	38,9	40,5	32,4	35,8	46,0	34,5	37,0	49,3	36,8	38,4
13	37,6	39,2	30,4	32,4	42,5	32,5	33,0	44,8	33,0	35,6
14	45,8	47,1	38,2	41,6	49,5	39,0	40,3	53,2	42,1	42,5
15	43,3	45,7	40,3	39,5	50,2	41,5	40,0	54,3	43,0	43,4

а)



б)



в)

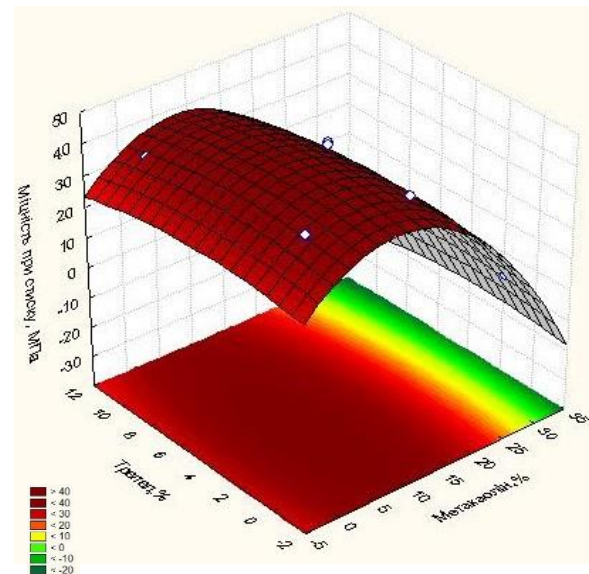
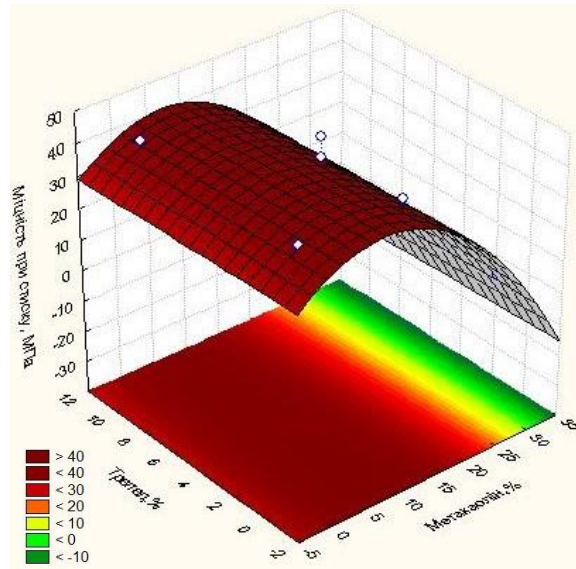


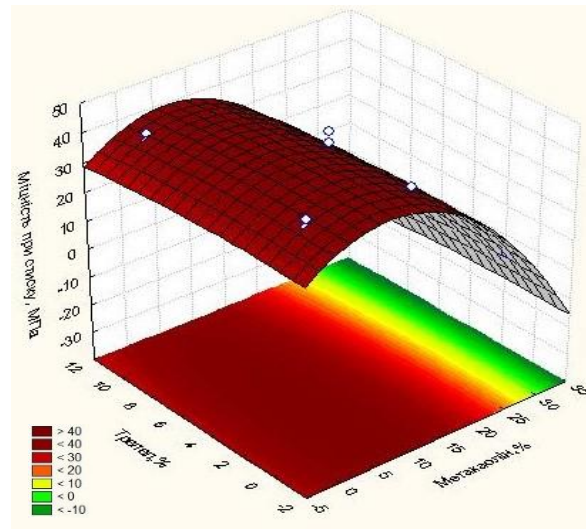
Рисунок 4.3. Показники міцності бетонів на основі оптимізованих гібридних лужних цементів на після витримування в 5-% розчині хлоридної кислоти (HCl): а) протягом 30 діб; б) протягом 60 діб; в) протягом 90 діб



а)



б)



в)

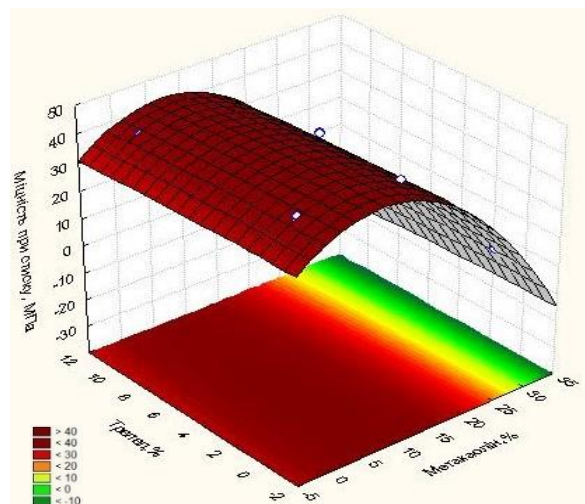


Рисунок 4.4. Показники міцності бетонів на основі оптимізованих гібридних лужних цементів після витримування в 5-% розчині нітратної кислоти ( $\text{HNO}_3$ ): а) протягом 30 діб; б) протягом 60 діб; в) протягом 90 діб.

У відповідності до попереднього дослідження, кислотне середовище на основі хлоридної кислоти призводить до більшої втрати міцності матеріалів у порівнянні з середовищем на основі азотної кислоти. Те ж стосується і підвищеного вмісту метакаоліну. Проте загальне зниження вмісту природніх мінеральних добавок навіть при наявності підвищеного вмісту лужного компонента дозволяє отримати матеріали, з показниками міцності в межах 33,0 – 44,0 МПа для 5% розчину хлоридної кислоти та 36,0 – 45,0 МПа для 5% розчину азотної кислоти на 90 добу випробування.

**Гібридні лужні бетони з підвищеними показниками кислотостійкості  
з використанням червоного шламу**

Згідно з аналізом отриманих результатів введення червоного шламу у кількості 15% при наявності додаткових 5%  $\text{SiO}_2$  у вигляді меленого трепелу дозволяє отримати матеріал з міцністю 47,8 МПа після 90 діб витримування у 5% розчині  $\text{HNO}_3$  (склад 6). Цей же склад за умов зберігання в 5% розчині  $\text{HCl}$ , характеризуються показником міцності – 40,0 МПа.

Підвищений вміст червоного шламу забезпечує отримання матеріалу з показниками міцності в межах 30,5 – 39,2 МПа та 30,1 – 37,0 МПа після 90 діб руйнівного впливу кислотного середовища на основі азотної та хлоридної кислот відповідно.

Результати проведених досліджень наведено в таблицях 4.3., 4.4 та на рисунку 4.5.

Таблиця 4.3. – Показники залишкової міцності складів кислотостійких лужних бетонів з використанням червоного шламу після витримання в розчині азотної кислоти ( $\text{HNO}_3$ )

Склад №	Вміст компонентів, %				В/Ц	Середня густина, $\text{кг/м}^3$	Міцність при стиску ( $R_{ct}$ ), МПа						
	МС	ЧШ	МТ	ДГШ			28 доба, н.у.	60 доба, н.у.	30 доба, 5% р-н $\text{HNO}_3$	90 доба, н.у.	60 доба, 5% р-н $\text{HNO}_3$	120 доба, н.у.	90 доба, 5% р-н $\text{HNO}_3$
1	10	20	0	70	0,38	2370	36,3	38,5	34,0	42,7	35,5	45,5	37,0
2	8	30	0	62	0,41	2250	30,2	32,8	26,4	37,5	28,1	40,4	30,5
3	12	15	0	73	0,36	2300	40,2	42,5	38,3	46,5	40,0	50,3	43,1
4	10	30	10	50	0,42	2200	38,5	40,5	35,1	44,5	37,3	50,3	39,2
5	10	15	5	70	0,4	2240	37,9	41,0	33,5	45,5	40,0	50,1	41,5
6	12	15	5	68	0,37	2250	48,5	51,0	45,5	55,7	47,2	59,6	47,8

Таблиця 4.4. – Показники залишкової міцності складів кислотостійких лужних бетонів з використанням червоного шламу після витримання в розчині хлоридної кислоти ( $\text{HCl}$ )

Склад №	Вміст компонентів, %				В/Ц	Середня густина, $\text{кг/м}^3$	Міцність при стиску ( $R_{ct}$ ), МПа						
	МС	ЧШ	МТ	ДГШ			28 доба, н.у.	60 доба, н.у.	30 доба, 5% р-н $\text{HCl}$	90 доба, н.у.	60 доба, 5% р-н $\text{HCl}$	120 доба, н.у.	90 доба, 5% р-н $\text{HCl}$
1	10	20	0	70	0,38	2370	36,3	38,5	32,0	42,7	34,0	45,5	35,5
2	8	30	0	62	0,41	2250	30,2	32,8	25,4	37,5	28,2	40,4	30,1
3	12	15	0	73	0,36	2300	40,2	42,5	36,7	46,5	38,4	50,3	40,0
4	10	30	10	50	0,42	2200	38,5	40,5	34,0	44,5	35,1	50,3	37,0
5	10	15	5	70	0,4	2240	37,9	41,0	30,0	45,5	32,5	50,1	35,8
6	12	15	5	68	0,37	2250	48,5	51,0	41,3	55,7	40,5	59,6	40,0

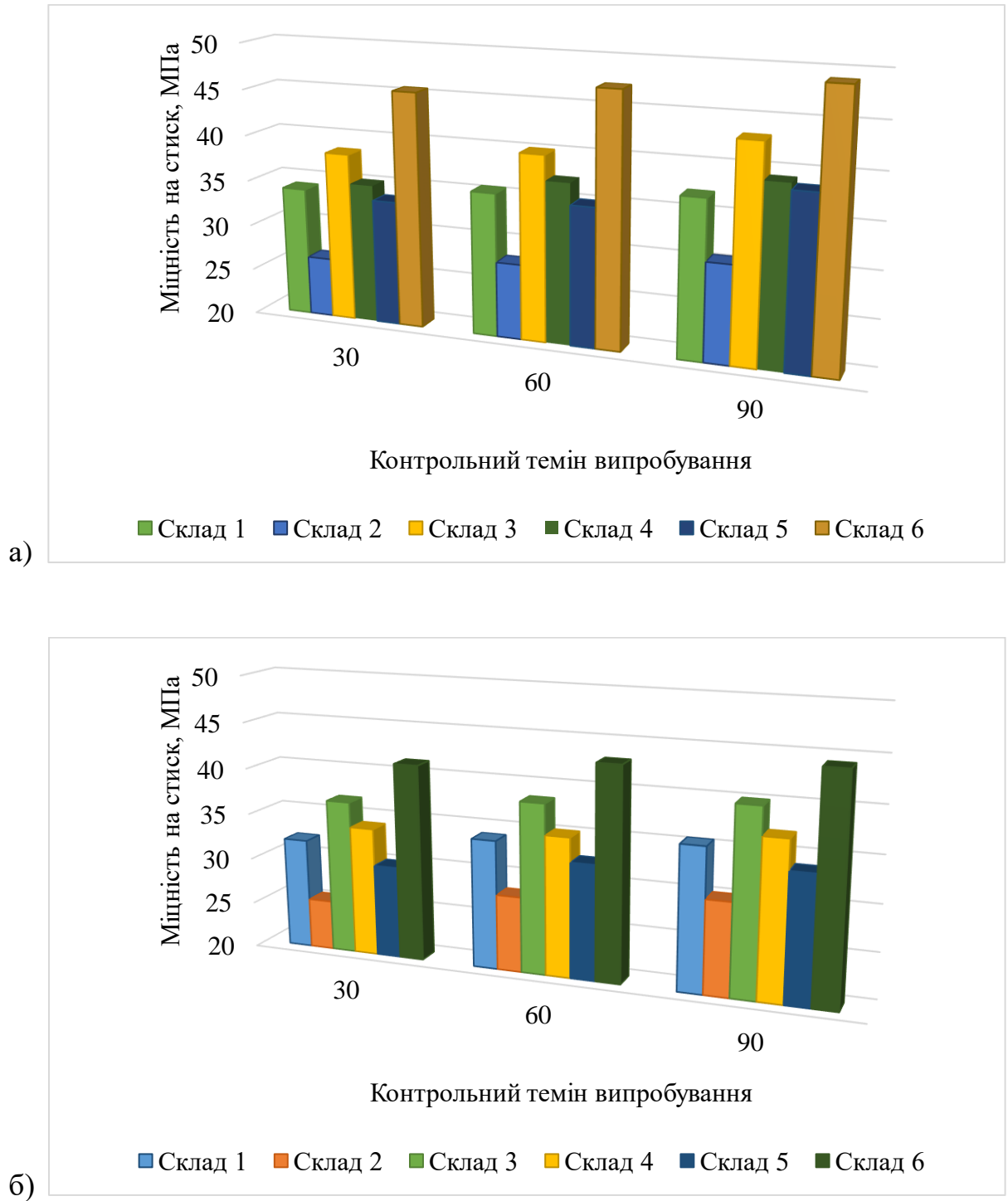


Рисунок 4.5. Показники міцності композиційних складів гібридних лужних кислотостійких бетонів з додаванням червоного шламу, що зберігалися: а) в умовах дії 5% розчину  $\text{HNO}_3$ ; б) в умовах дії 5% розчину  $\text{HCl}$

**Бетони на основі кислотостійких гібридних лужних цементів з використанням тринатрій фосфату**

Порівняння методу витримування зразків у 5% розчині азотної та хлоридної кислот з попереднім дослідженням за використання сірчаної кислоти підтверджує те, що вид кислоти має безпосереднє значення на інтенсивність та ступінь руйнування цементного каменю.

Після 90 діб витримування у 5% розчині  $H_2SO_4$ , найменшим показником втрати міцності (25,7%) характеризується склад з додаванням  $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$  у кількості 4%. (Табл. 3.4). Тоді як для розчину азотної кислоти різниця між значеннями міцності не залежно від відсоткового вмісту ТНФ не перевищує 1,0 МПа. Що стосується результатів після витримування в розчині хлоридної кислоти, то оптимальним теж є відсотковий вміст ТНФ у кількості 4%, що забезпечує міцність 41,3 МПа. Однак введення 6% майже не змінює картину (41,0 МПа).

Результати проведених досліджень наведено в таблицях 4.5., 4.6 та на рисунку 4.6.

Таблиця 4.5. – Показники залишкової міцності складів кислотостійких лужних бетонів з використанням ТНФ після витримування в розчині азотної кислоти ( $\text{HNO}_3$ )

Склад №	Вміст компонентів, %				В/Ц	Середня густина, $\text{кг/м}^3$	Міцність при стиску ( $R_{ct}$ ), МПа						
	МС	ТНФ	МТ	ДГШ			28 доба, н.у.	60 доба, н.у.	30 доба, 5% р-н $\text{HNO}_3$	90 доба, н.у.	60 доба, 5% р-н $\text{HNO}_3$	120 доба, н.у.	90 доба, 5% р-н $\text{HNO}_3$
1	10	0	0	90	0,36	2345	45,1	47,0	42,5	48,6	43,0	52,0	45,4
2	10	2	0	88	0,36	2360	41,6	43,6	37,9	47,8	39,4	50,5	42,6
3	10	4	0	86	0,36	2265	44,2	45,9	40,0	47,8	41,2	52,2	42,0
4	10	6	0	84	0,35	2240	46,2	48,5	43,5	50,5	43,0	53,0	41,8

Таблиця 4.6. – Показники залишкової міцності складів кислотостійких лужних бетонів з використанням тринатрій фосфату після витримування в розчині хлоридної кислоти ( $\text{HCl}$ )

Склад №	Вміст компонентів, %				В/Ц	Середня густина, $\text{кг/м}^3$	Міцність при стиску ( $R_{ct}$ ), МПа						
	МС	ТНФ	МТ	ДГШ			28 доба, н.у.	60 доба, н.у.	30 доба, 5% р-н $\text{HCl}$	90 доба, н.у.	60 доба, 5% р-н $\text{HCl}$	120 доба, н.у.	90 доба, 5% р-н $\text{HCl}$
1	10	0	0	90	0,36	2345	45,1	47,0	40,0	48,6	40,0	52,0	41,5
2	10	2	0	88	0,36	2360	41,6	43,6	35,0	47,8	36,5	50,5	38,5
3	10	4	0	86	0,36	2265	44,2	45,9	38,9	47,8	40,0	52,2	41,3
4	10	6	0	84	0,35	2240	46,2	48,5	40,8	50,5	41,2	53,0	41,0

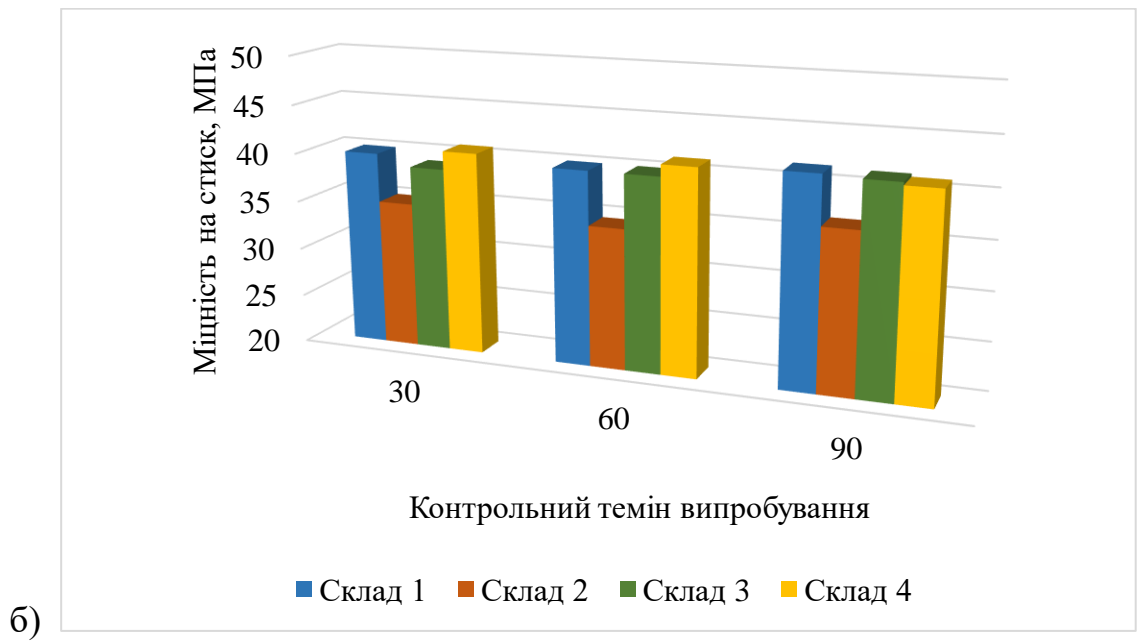
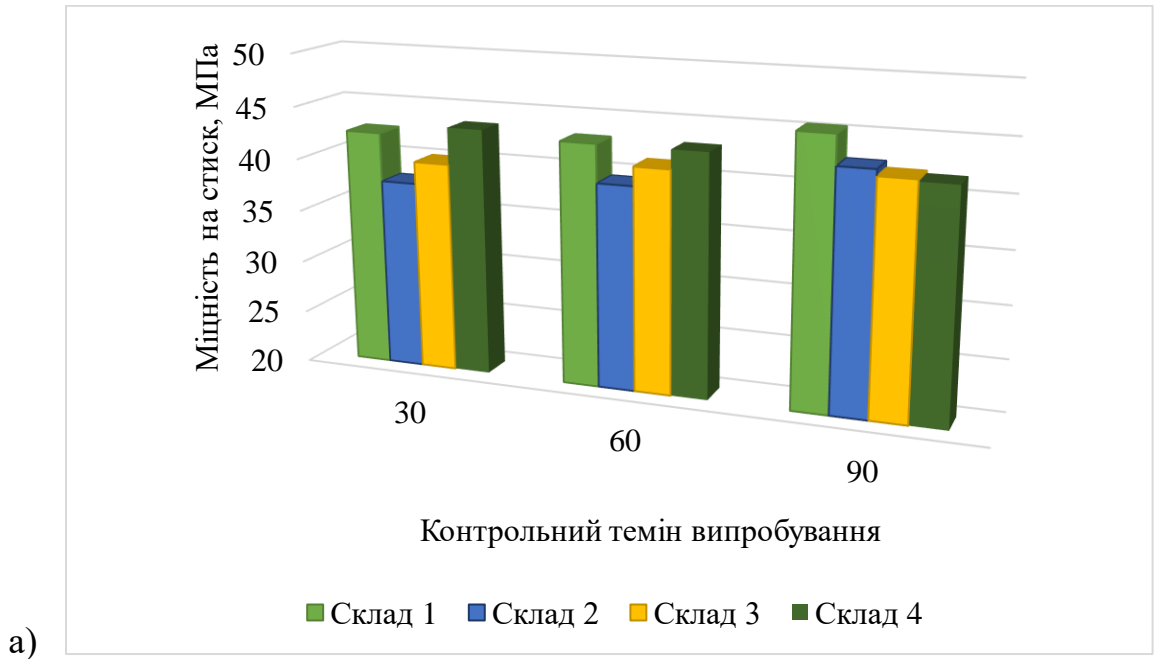


Рисунок 4.6. Показники міцності композиційних складів гібридних лужних кислотостійких бетонів з додаванням тринатрій фосфату, що зберігалися: а) в умовах дії 5% розчину  $\text{HNO}_3$ ; б) в умовах дії 5% розчину  $\text{HCl}$

#### **4.2. Розвиток показників міцності у часі гібридних лужних бетонів з підвищеними показниками кислотостійкості**

Результати, отримані на основі проведеного дослідження, вказують на те, що тривале витримання зразків у агресивному середовищі з низьким рН має значний деструктивний вплив на структуру цементного каменю. Адже за рахунок лужної природи цементні системи піддаються реакції нейтралізації кислотами та зазнають руйнування.

Найменшими показниками втрати міцності характеризуються наступні склади: склад 1 з додатковим введенням  $\text{SiO}_2$  у кількості 20% (залишкова міцність на стиск після 90 діб витримання в 5% розчині  $\text{H}_2\text{SO}_4$  складає 35,0 МПа) та склад 4 з мінімальним вмістом лужного компоненту – 8% (міцність – 38,5 МПа, за тих же умов).

Відображення результатів наведені в таблиці 4.7 та на рисунку 4.7.



Таблиця 4.7. – Показники міцності у часі кислотостійких лужних бетонів

Склад №	Вміст компонентів, %				В/Ц	Середня густина, кг/м <sup>3</sup>	Міцність при стиску (R <sub>ст</sub> ), МПа								
	МС	МК	МТ	ДГШ			28 доба, н.у.	60 доба, н.у.	30 доба, 5% р-н H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	120 доба, н.у.	90 доба, 5% р-н H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	210 доба, н.у.	180 доба, 5% р-н H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	390 доба, н.у.	360 доба, 5% р-н H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
3	12	0	20	68	0,43	2220	51,5	52,9	30,6	55,3	33,8	58,7	34,0	69,1	35,2
4	8	0	20	72	0,44	2375	47,8	51,3	33,7	50,1	34,0	54,5	34,2	59,5	35,0
7	12	0	0	88	0,33	2360	46,3	53,7	35,9	56,0	35,4	62,1	32,0	71,0	30,4
8	8	0	0	92	0,34	2315	42,4	48,6	30,1	54,6	32,9	60,5	30,5	65,7	28,3
9	12	20	10	58	0,41	2195	39,8	42,8	20,8	44,6	24,4	50,3	25,0	55,6	25,9
10	8	20	10	62	0,42	2240	38,5	43,8	26,4	45,0	27,1	42,0	30,0	50,9	32,4
12	10	0	10	80	0,36	2455	51,5	52,9	28,6	55,8	31,5	62,2	30,5	66,3	29,8
14	10	20	0	70	0,43	2270	47,8	51,3	35,7	53,8	33,1	50,3	30,7	56,8	28,5
15	10	20	10	60	0,41	2135	46,3	53,7	37,9	52,6	34,1	55,5	32,5	59,7	30,6

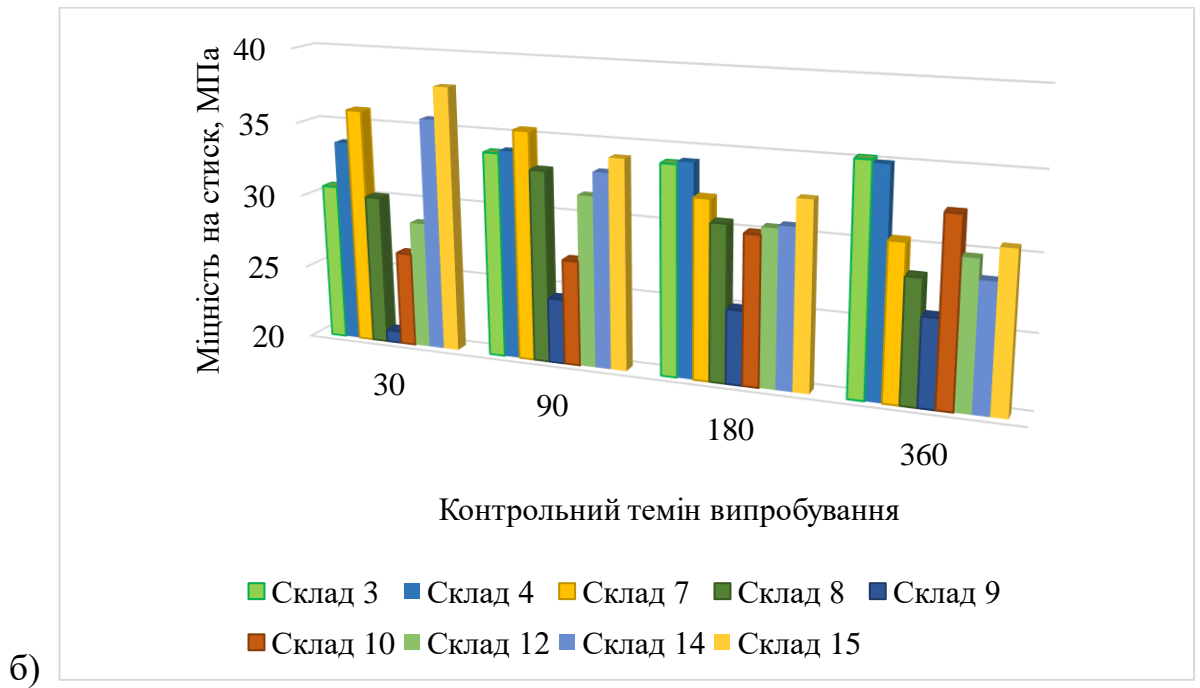
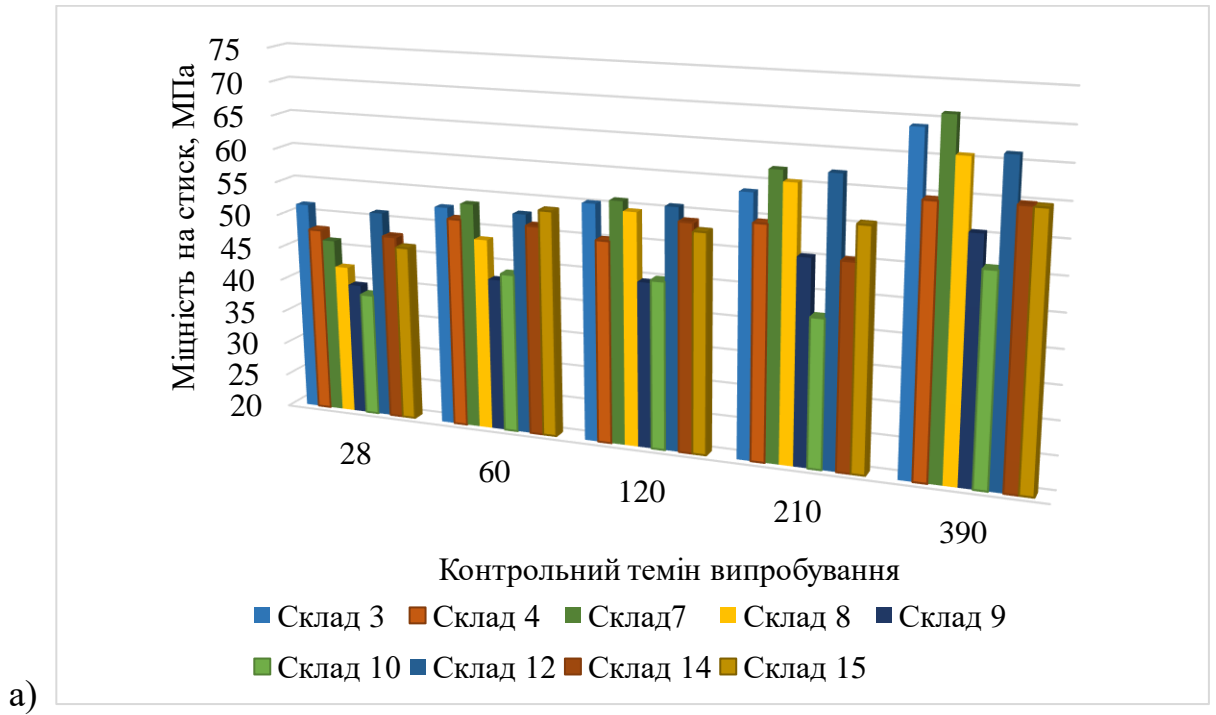


Рисунок 4.7. Показники розвитку міцності у часі складів гібридних лужних кислотостійких бетонів, що зберігалися: а) за н.у.; б) в умовах дії 5% розчину  $H_2SO_4$

**Бетони на основі оптимізованих складів гібридних лужних цементів з підвищеними показниками кислотостійкості**

Обробка результатів за даним дослідженням показує, що використання зниженої до 15% кількості метаксаоліну дозволяє отримати кращі показники міцності матеріалу після витримання їх в умовах кислотного агресивного середовища протягом 360 діб, порівняно з попередніми рецептурами з підвищеним вмістом даного компонента. Таким чином залишкова міцність складає 37,1 МПа при використанні 12% лужного компонента.

Введення трепелу у кількості 5% забезпечує отримання матеріалу з міцність до 36,8 МПа.

Підвищений вміст лужного компонента (14%) призводить до різкого зниження міцності на початкових етапах дослідження, порівняно зі складами з меншою кількістю метасилікату (10% та 12%), однак в подальшому зниження показників міцності має більш плавний характер, що в кінцевому результаті дозволяє отримати матеріал з міцністю до 37 МПа.

Результати даного дослідження наведені в таблиці 4.8. та на рисунку 4.8.

Таблиця 4.8. – Показники міцності у часі бетонів на основі оптимізованих складів кислотостійких лужних цементів

Склад №	Вміст компонентів, % за масою				В/Ц	Середня густина, кг/м <sup>3</sup>	Міцність при стиску (R <sub>ст</sub> ), МПа								
	МС	МК	МТ	ДГШ			28 доба, н.у.	60 доба, н.у.	30 доба, 5% р-н H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	120 доба, н.у.	90 доба 5% р-н H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	210 доба, н.у.	180 доба 5% р-н H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	390 доба, н.у.	360 доба 5% р-н H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
3	14	0	10	76	0,37	2230	45,6	47,8	37,2	53,4	34,1	56,3	35,6	71,0	36,8
7	14	0	0	86	0,34	2340	40,2	43,1	34,5	55,1	32,0	62,0	32,5	71,6	32,1
8	10	0	0	90	0,36	2345	42,2	45,1	34,1	46,4	30,1	56,0	33,4	64,8	33,0
9	14	15	5	66	0,41	2285	45,2	47,3	34,0	39,0	33,3	46,5	34,0	51,4	35,6
10	10	15	5	70	0,42	2215	34,8	38,1	29,7	44,3	26,1	54,8	27,5	60,2	29,4
12	12	0	5	83	0,39	2385	33,5	35,5	30,0	51,0	31,4	53,7	33,4	59,3	33,0
13	12	15	10	63	0,43	2120	31,6	34,2	26,4	39,4	27,5	44,8	27,0	58,4	28,2
14	12	15	0	73	0,39	2245	42,8	45,5	37,1	47,4	35,0	51,0	36,6	54,5	37,1
15	12	15	5	68	0,42	2125	40,3	44,7	34,7	47,6	34,0	48,8	32,0	53,1	32,5

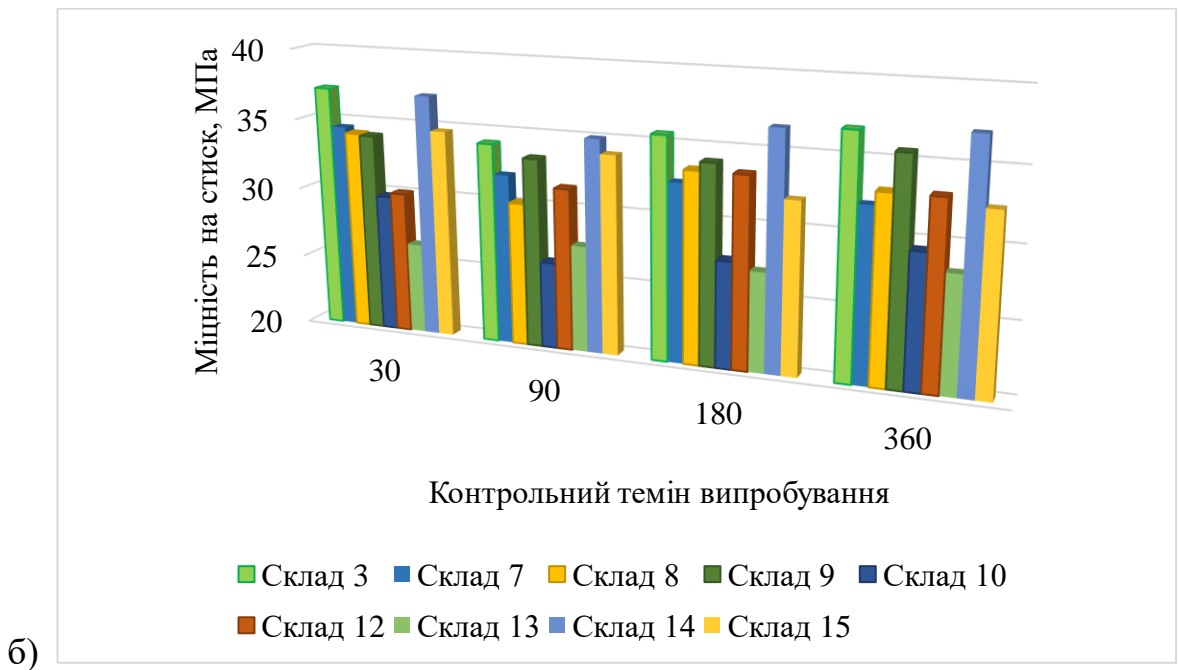
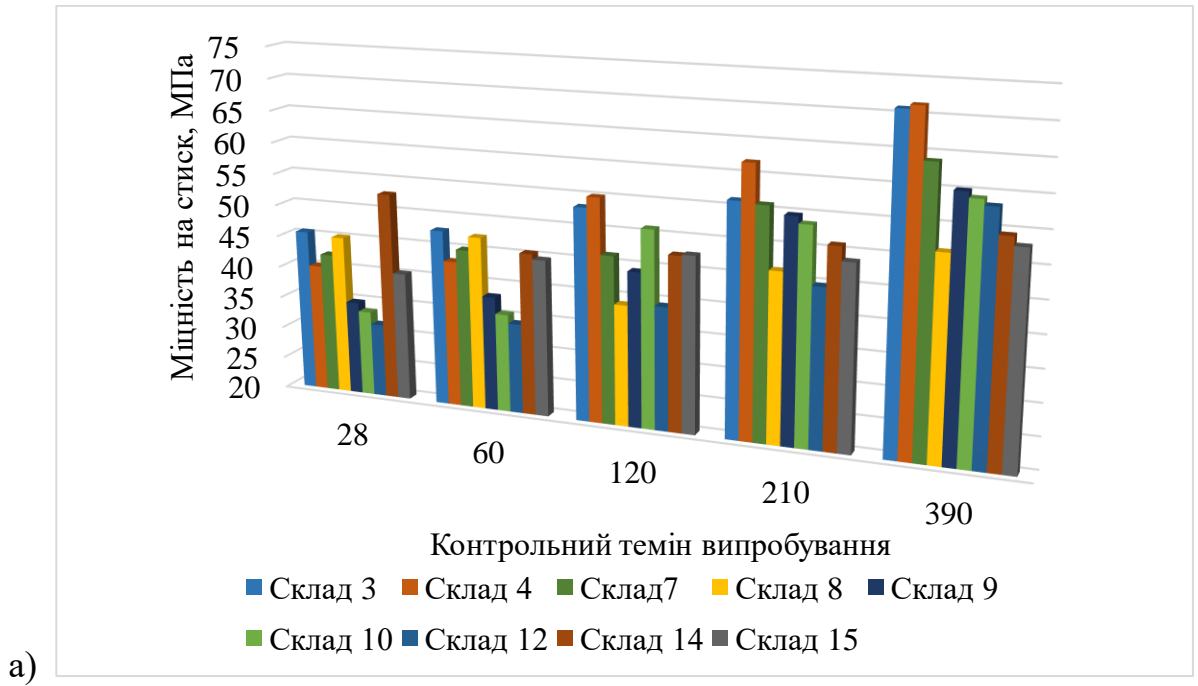


Рисунок 4.8. Показники розвитку міцності у часі бетонів на основі оптимізованих композиційних складів гібридних лужних кислотостійких цементів, що зберігалися: а) за н.у.; б) в умовах дії 5% розчину  $H_2SO_4$

**Бетони на основі гібридних лужних цементів з підвищеними кислотостійкості показниками з додаванням червоного шламу**

Як відомо з попередніх досліджень, використання таких природних компонентів як метакаолін та трепел хоч і дозволяє отримати матеріал з відповідними показниками кислотостійкості, проте призводить до виникнення суттєвих недоліків пов'язаних з підвищенням водопотреби системи та зниження показників міцності. З метою усунення цих недоліків, а також підвищення екологічності матеріалу було розроблено склади з частковою заміною алюмосилікатних компонентів на червоний шлам (відхід виробництва алюмінію). В звичайних цементних системах використання значної кількості червоного шламу не є можливим з огляду на високий вміст сполук лужних металів та важких елементів, проте це не є проблемою для лужних цементів.

Згідно з результатами досліджень показники міцності на стиск прямопропорційно залежать від вмісту червоного шламу та кількості лужного компоненту. Так при вмісті червоного шламу у кількості 30%, показники міцності не перевищують 35,5 МПа, навіть при додатковому введенні трепелу у кількості 10%, тоді як зниження кількості червоного шламу до 15, 20% забезпечує збільшення міцності при стиску до 46 МПа. Оптимальним вмістом лужного компоненту є кількісний показник – 10%.

Результати даного дослідження наведено в таблиці 4.9. та на рисунку 4.9.

Таблиця 4.9. – Показники міцності у часі кислотостійких лужних бетонів з додаванням червоного шламу

Склад №	Вміст компонентів, %				В/Ц	Середня густина, кг/м <sup>3</sup>	Міцність при стиску (R <sub>ст</sub> ), МПа								
	МС	ЧШ	МТ	ДГШ			28 доба, н.у.	60 доба, н.у.	30 доба, 5% р-н H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	120 доба, н.у.	90 доба, 5% р-н H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	210 доба, н.у.	180 доба, 5% р-н H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	390 доба, н.у.	360 доба, 5% р-н H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
1	10	20	0	70	0,38	2370	36,3	37,8	29,0	44,7	36,9	55,1	38,0	62,0	42,0
2	8	30	0	62	0,41	2250	30,2	31,4	23,7	41,0	30,7	46,6	32,5	54,7	35,0
3	12	15	0	73	0,36	2300	40,2	42,5	38,1	56,8	43,4	65,8	45,2	68,8	46,1
4	10	30	10	50	0,42	2200	38,5	37,7	30,7	44,5	29,7	54,3	33,5	60,0	35,5
5	10	15	5	70	0,4	2240	37,9	41,0	30,4	60,1	43,5	62,9	45,6	70,2	45,0
6	12	15	5	68	0,37	2250	48,5	51,0	38,7	58,7	40,6	64,1	42,4	72,3	43,2

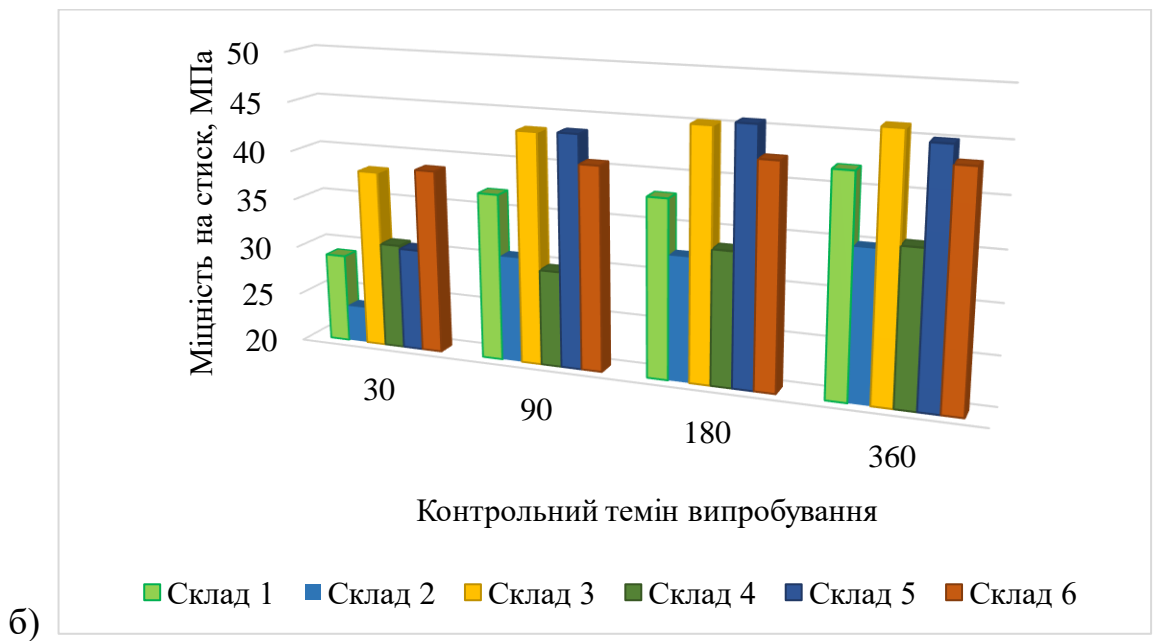
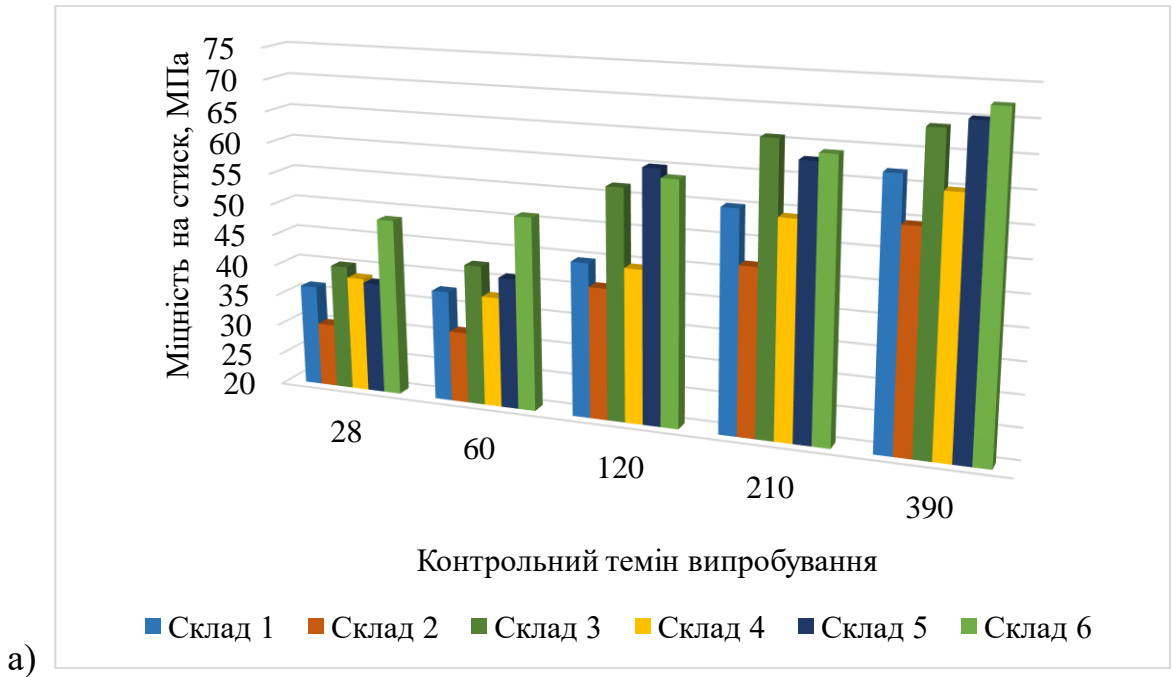


Рисунок 4.9. Показники розвитку міцності у часі гібридних лужних кислотостійких бетонів з додаванням червоного шламу, що зберігалися: а) за н.у.; б) в умовах дії 5% розчину  $H_2SO_4$



**Гібридні лужні бетони з підвищеними показниками кислотостійкості з додаванням тринатрій фосфату**

Загалом етапи дослідження, наведені вище, базуються на зниженні основності гідросилікатів, що формуються в процесі структуроутворення штучного каменю. На поточному етапі досліджень робота фокусувалась на вивченні ролі аніону на процес отримання кислотостійкого матеріалу в результаті формування фосфатних зв'язків. Це певна аналогія з традиційними кислотостійкими в'язучими, але у даному випадку дослідження проводилися на шлаколуужних системах з додавання фосфатних солей.

В якості фосфатної солі було використано тринатрій фосфат (ТНФ) у кількості 2, 4 та 6%.

З отриманих результатів чітко видно, що на початковому етапі дослідження найкращими показниками міцності характеризувалися зразки з додатковим введенням лише 2% ТНФ, а його збільшений вміст мав негативний вплив на міцнісні показники. Проте після довготривалого витримування найкращими показниками міцності як при зберіганні в н.у. так і під впливом дії кислотного середовища, характеризуються зразки з вмістом ТНФ – 4%. Залишкова міцність при стиску у цьому випадку складає 41,5 МПа.

Результати даного дослідження наведені в таблиці 4.10. та на рисунку 4.10

Таблиця 4.10. – Показники міцності у часі складів кислотостійких лужних бетонів з додаванням ТНФ

Склад №	Вміст компонентів, % за масою			В/Ц	Середня густина, кг/м <sup>3</sup>	Міцність при стиску (R <sub>ст</sub> ), МПа								
	МС	ТНФ	ДГШ			28 доба, н.у.	60 доба, н.у.	30 доба, 5% р-н H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	120 доба, н.у.	90 доба, 5% р-н H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	210 доба, н.у.	180 доба, 5% р-н H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	390 доба, н.у.	360 доба 5% р-н H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
1	10	0	90	0,36	2345	45,1	42,2	34,1	46,4	30,1	52,0	26,5	60,5	24,3
2	10	2	88	0,36	2360	41,6	42,6	30,0	47,8	29,9	58,8	26,0	62,3	25,0
3	10	4	86	0,36	2265	44,2	45,1	28,8	54,8	40,7	64,2	42,3	69,5	41,5
4	10	6	84	0,35	2240	46,2	57,0	29,0	55,5	39,6	60,0	41,8	65,0	40,0

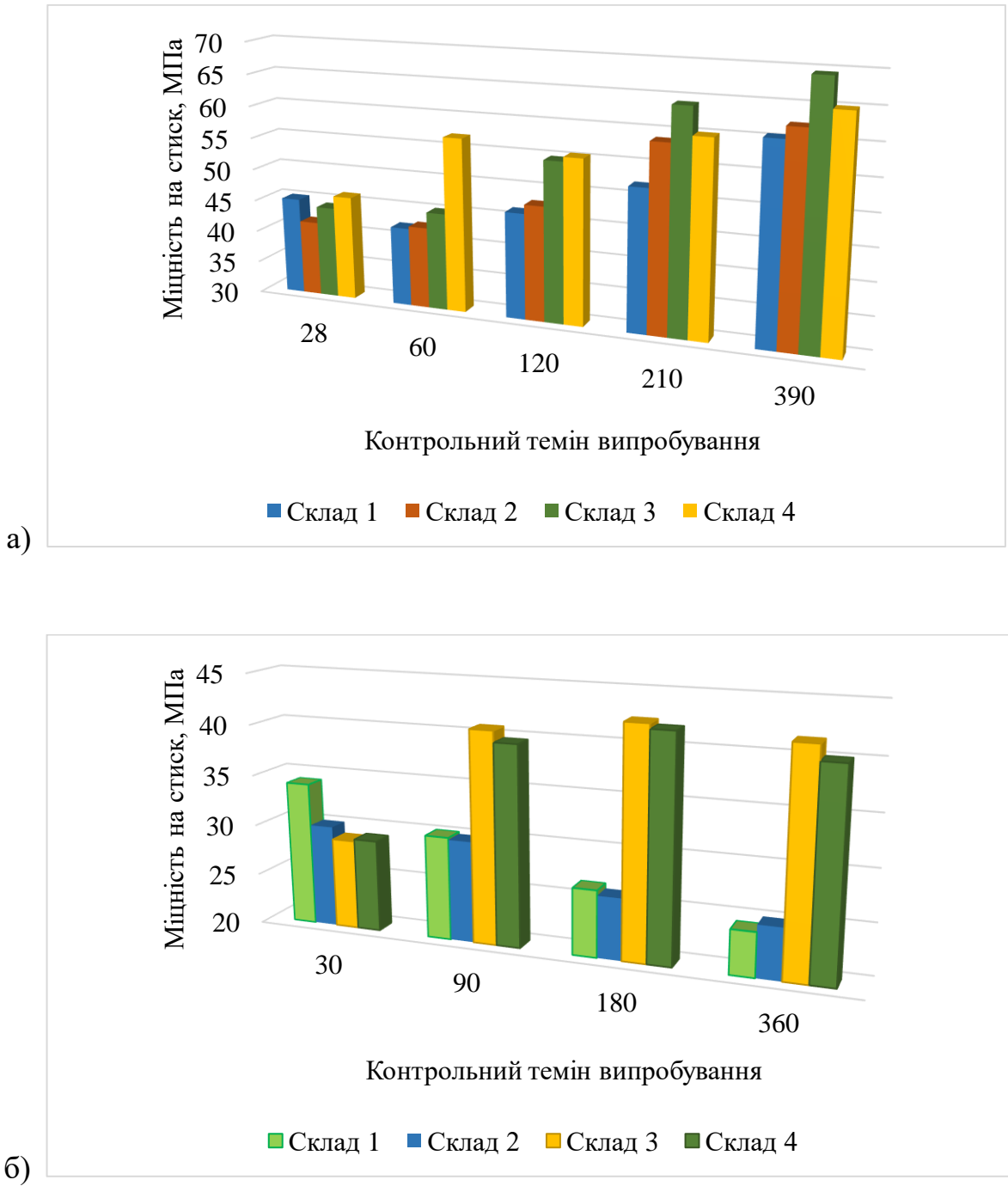


Рис. 4.10. Показники міцності у часі гібридних лужних кислотостійких бетонів з додаванням ГНФ, що зберігалися: а) за н.у.; б) в умовах дії 5% розчину  $H_2SO_4$

### 4.3. Висновки по розділу

1. Встановлено, що тривале витримування зразків у агресивному середовищі з низьким рН має значний деструктивний вплив на структуру цементного каменю. Адже за рахунок лужної природи цементні системи піддаються реакції нейтралізації кислотами та зазнають руйнування. Однак раціонально підібране співвідношення між оксидами в системі за рахунок варіації компонентного складу, дозволяє знизити руйнівний вплив кислоти.

2. Виявлено, що введення до 30% червоного шламу дає змогу отримати матеріал з міцністю 46,0 МПа після 360 діб витримування в 5% розчині сірчаної кислоти ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Загалом вивчення міцнісних властивостей композицій показало, що найбільшою залишковою міцністю характеризуються системи із підвищеним вмістом алюмосилікатної складової та зниженим силікатним модулем системи, що відповідає теоретичним передумовам.

3. Підтверджено можливість підвищення показника кислотостійкості лужних бетонів шляхом введення  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Після довготривалого витримування найкращими показниками міцності як при зберіганні в н.у., так і під впливом дії кислотного середовища, характеризуються зразки з вмістом ТНФ – 4%. Залишкова міцність при стиску у цьому випадку складає 41,5 МПа. ( $K_c = 0,9$ )

4. Визначено що вид кислоти має безпосередній вплив на інтенсивність та ступінь руйнування цементного каменю. Так, дія розчину азотної кислоти ( $\text{HNO}_3$ ) має менш деструктивний характер у порівнянні з хлоридною ( $\text{HCl}$ ). Залежно від компонтного складу, в середньому різниця міцності зразків витримуваних в різних середовищах складає до 6 МПа.

## РОЗДІЛ 5. ДОСЛІДНО-ПРОМИСЛОВЕ ВПРОВАДЖЕННЯ

### 5.1 Дослідно-промислова апробація кислотостійких лужних цементів і матеріалів на їх основі

Довговічність будівельних матеріалів є однією з найголовніших вимог сучасного промислового виробництва, з огляду на постійно зростаюче використання ресурсів, що призводить до забруднення навколишнього середовища. Однією із найпоширеніших причин руйнування матеріалів є наявність в експлуатаційному середовищі кислот та їх залишків. Непридатність використання традиційних будівельних матеріалів для експлуатації в середовищі з низьким рН та складність роботи з існуючими кислотостійкими цементами обумовлює актуальність розробки нового виду кислотостійких матеріалів. Стійкість до впливу агресивних середовищ є однією з основних властивостей, характерних для лужних цементів, що виокремлює їх з ряду традиційних в'язучих речовин. Тому саме їх модифікація хімічними та мінеральними добавками різного походження є доцільною при розробці кислотостійких цементів нового покоління. Враховуючи це, а також аналіз результатів наведених в розділах 3 та 4, що демонструють доцільність розробки кислотостійких матеріалів на основі гібрижних лужних цементів було прийнято рішення провести дослідну апробацію бетонних сумішей виготовлених на основі кислотостійких лужних цементів.

Для реалізації проекту в період з 02.10.2023 по 13.10.2023 на базі ТОВ «ВІТАЛ «СПЕЦБЕТОН» за участю фахівців НДІВМ КНУБА було випущено дослідну партію бетонних виробів на основі рекомендованих у Розділі 4 рецептур.

Як основний компонент в'язучої речовини використовували шлаколушний цементу типу ЛЦЕМ І за ДСТУ Б В.2.7-181, питомою поверхнею 470 м<sup>2</sup>/кг за Блейном. Цемент було підготовлено на базі НДІВМ з використання промислово доступних матеріалів.

Як основний алюмосилікатний компонент лужного цементу було використано доменний гранульований шлак (далі за текстом ДГШ) виробництва ПАТ «ДМЗ», м. Кам'янське (Україна), згідно з ДСТУ Б В.2.7-302:2014 розмелений до питомої поверхні  $S_{\text{пит}} = 430 \text{ м}^2/\text{кг}$  за Блейном та модулем основності  $M_o = 1,11$ .

Як джерело додаткової алюмосилікатної складової використовували дегідратований каолін (метакаолін (МК)) Глуховецького родовища ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) з питомою поверхнею  $S_{\text{пит}} = 1800 \text{ м}^2/\text{кг}$ .

Як джерело силікатної складової використовували мелений трепел ( $\text{SiO}_2$ ) з питомою поверхнею  $S_{\text{пит}} = 300 \text{ м}^2/\text{кг}$ .

В якості лужного компоненту було використано метасилікат натрію п'ятиводний  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , згідно з ТУ 2145-5225, ТУ 7004-01-2002. Лужний компонент використовували в сухому порошкоподібному стані.

Приготування бетонної суміші здійснювали за допомогою стандартного бетонозмішувального вузла виробництва компанії Simen з робочим об'ємом замісу  $1,0 \text{ м}^3$ .

У якості бетонного виробу для проведення апробації було обрано залізобетонні вантажі противаг для ліфтів.

Готові вироби характеризуються такими показниками:

- середня густина бетону –  $2450 \text{ кг}/\text{м}^3$ ;
- міцність при стиску –  $35,0 \text{ МПа}$ ;

Загальний об'єм виготовлених виробів становив  $10 \text{ м}^3$ .

Вироби було випробувано за стандартною методикою оцінювання відповідності залізобетонних виробів вимогам як противаг для ліфтів, та встановлено, що за результатами тесту вироби відповідають всім встановленим вимогам щодо цілісності конструкції після випробування.

Дослідну партію виробів поставлено споживачу продукції. Випробування збереженості арматури буде проведено під час технічної ревізії через 5 років експлуатації.

## 5.2 Висновки по розділу

1. Проведено дослідну апробацію виготовлення залізобетонних виробів на основі розроблених складів бетонної суміші на основі гібридних кислотостійких лужних цементів.
2. Дослідну партію виробів поставлено споживачу продукції. Випробування збереженості арматури буде проведено під час технічної ревізії через 5 років експлуатації.

## ВИСНОВКИ

1. Розроблено кислотостійкі матеріали на основі гібридних лужних цементів з коефіцієнтом кислотостійкості  $K_c \geq 0,8$ , підвищеною непроникністю та зменшеною відкритою пористістю для застосування у виробках і конструкціях загальнобудівельного та спеціального призначення.
2. Визначено вплив компонентного складу на фізико-механічні характеристики та показники кислотостійкості гібридних лужноактивованих цементних систем, та виокремлено закономірності їх структуроутворення.
3. Оптимізовано компонентні склади розроблених систем для забезпечення покращених експлуатаційних характеристик отриманого матеріалу. Визначено оптимальний вміст добавок метакаоліну (до 15%) та трепелу (до 10%), що забезпечує підвищені показники кислотостійкості цементних систем.
4. Підтверджено можливість часткової заміни алюмосилікатних компонентів на червоний шлам (відхід виробництва алюмінію) для отримання лужних цементів з підвищеними показниками кислотостійкості. Виявлено, що введення до 30% червоного шламу дає змогу отримати матеріал з міцністю 46,0 МПа після 360 діб витримування в 5% розчині сірчаної кислоти ( $H_2SO_4$ ).
5. Підтверджено можливість підвищення показника кислотостійкості лужних цементів шляхом введення  $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ . Після довготривалого витримування найкращими показниками міцності як при зберіганні в н.у., так і під впливом дії кислотного середовища, характеризуються зразки з вмістом ТНФ – 4%. Залишкова міцність при стиску у цьому випадку складає 41,5 МПа.



## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Р.Ф. Рунова, Л.Й., Дворкін, О.Л. Дворкін, Ю.Л. Носовський Вяжучі речовини:- К.:2012.
2. Герасименко, О. С., Герасименко, О. С. (2008). Збільшення проникної здатності та міцності рідкого скла.
3. Романіна, П. Д., Дука, В. В., Крамар, Ю. П., Бабенцова, О. С., & Вербовецька, В. В. (2022). Хімічно стійкі матеріали для захисту будівельних конструкцій від корозії корозія металу та бетону. *Editorial board*, 43.
4. Коверніченко, Л. М., Коверніченко, Л. Н., Шишкін, О. О., Шишкін, А. А. (2018). Регулювання впливу структури неорганічних в'язучих речовин на їх властивості.
5. Aiken, T. A., Gu, L., Kwasny, J., Huseien, G. F., McPolin, D., & Sha, W. (2022). Acid resistance of alkali-activated binders: A review of performance, mechanisms of deterioration and testing procedures. *Construction and Building Materials*, 342, 128057.
6. Gu, L., Bennett, T., & Visintin, P. (2019). Sulphuric acid exposure of conventional concrete and alkali-activated concrete: Assessment of test methodologies. *Construction and Building Materials*, 197, 681-692.
7. Provis, J. L. (2018). Alkali-activated materials. *Cement and Concrete Research*, 114, 40-48.
8. Dyer, T. (2017). Influence of Cement Type on Resistance to Organic Acids. *Magazine of Concrete Research*, 69(4), 175-200. <https://doi.org/10.1680/jmacr.16.00271>
9. Koenig A., Dehn F. (2015). Acid Resistance of Ultra High-Performance Concrete (UHPC). *Nanotechnology in Constr.* 509p., 317-323 [https://doi.org/10.1007/978-3-319-17088-6\\_41](https://doi.org/10.1007/978-3-319-17088-6_41)
10. Tang L., Xuan N., Kim D., Bulgakov B., Aleksandrova O. (2018). Effect of Complex Organo-Mineral Modifier on the Properties of Corrosion-Resistant Concrete. *MATEC Web Conf.*, 01005, 251. <https://doi.org/10.1051/matecconf/201825101005>

11. Angst, U., Büchler, M., Schlumpf, J. et al. (2016). An organic corrosion-inhibiting admixture for reinforced concrete: 18 years of field experience. *Mat. Struct.* 49, 2807-2818 <https://doi.org/10.1617/s11527-015-0687-2>
12. Kudryavtsev, P., Figovsky, O., Kudryavtsev, N. (2016). Advance in Nanocomposites Based on Hybrid Organo-Silicate Matrix. *Chemistry & Chemical Technology*, 1, 45-53. <https://doi.org/10.23939/chcht10.01.045>
13. Liskowitz John, Wecharatana Methi, Jaturapitakkul Chai, Cerkanowicz Anthony. Sulfate and acid resistant concrete and mortar. Patent US WO1995032162A1.
14. Jo, B. W., Sikandar, M. A., Chakraborty, S., & Baloch, Z. (2017). Investigation of the acid and sulfate resistance performances of hydrogen-rich water based mortars. *Construction and Building Materials*, 137, 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.01.074>
15. Aiken, T., Kwasny, J., Sha, W., & Soutsos, M. (2018). Effect of slag content and activator dosage on the resistance of fly ash geopolymer binders to sulfuric acid attack. *Cement and Concrete Research*, 111, 23-40. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.06.011>
16. Kwasny, J., Aiken, T., Soutsos, M., McIntosh, J., & Cleland, D. (2018). Sulfate and acid resistance of lithomarge-based geopolymer mortars. *Constr. and Build. Mat.*, 166, 537-553. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2018.01.129>
17. Kwasny, J., Aiken, T., Soutsos, M., McIntosh, J., & Cleland, D. (2018). Sulfate and acid resistance of lithomarge-based geopolymer mortars. *Constr. and Build. Mat.*, 166, 537-553. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2018.01.129>
18. Pacheco-Torgal, F., Labrincha, J., Leonelli, C., Palomo, A., & Chindaprasit, P. (Eds.). (2014). *Handbook of alkali-activated cements, mortars and concretes*. Elsevier.
19. Byfors, K., Klingstedt, G., Lehtonen, V., Pyy, H., & Romben, L. (1989). Durability of concrete made with alkali-activated slag. *Special Publication*, 114, 1429-1466.
20. Krivenko, P. (2017). Why alkaline activation—60 years of the theory and practice of alkali-activated materials. *Journal of Ceramic Science and Technology*, 8(3), 323-333.

21. Xu, H., Provis, J. L., van Deventer, J. S., & Krivenko, P. V. (2008). Characterization of aged slag concretes. *ACI Materials Journal*, 105(2), 131.
22. Krivenko, P.V.: Alkaline cements: from research to application. In: Lukey, G.C. (ed.) *Geopolymers 2002. Turn Potential into Profit*, Melbourne, Australia. CD-ROM Proceedings. Siloxo Pty. Ltd. (2002).
23. van Deventer, J. S., Provis, J. L., Duxson, P., & Brice, D. G. (2010). Chemical research and climate change as drivers in the commercial adoption of alkali activated materials. *Waste and Biomass Valorization*, 1(1), 145-155.
24. Damion, T., & Chaunsali, P. (2022). Evaluating acid resistance of Portland cement, calcium aluminate cement, and calcium sulfoaluminate based cement using acid neutralisation. *Cement and Concrete Research*, 162, 107000.
25. Baščarevc, Z. (2015). The resistance of alkali-activated cement-based binders to chemical attack. In *Handbook of alkali-activated cements, mortars and concretes* (pp. 373-396). Woodhead Publishing.
26. Idrees, M., Hussain, A. T., Saeed, F., & Hussain, T. (2021). Effectiveness of metakaolin and hybrid polymers incorporated mortar for the compressive strength and acid resistance of industrial and wastewater infrastructure. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 40(3), e13534.
27. Hashem, F. S., Amin, M. S., & El-Gamal, S. M. A. (2013). Improvement of acid resistance of Portland cement pastes using rice husk ash and cement kiln dust as additives. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 111(2), 1391-1398.
28. Bernal, S. A., Rodríguez, E. D., Mejía de Gutiérrez, R., & Provis, J. L. (2012). Performance of alkali-activated slag mortars exposed to acids. *Journal of Sustainable Cement-Based Materials*, 1(3), 138-151.
29. Kong, L., Zhao, W., Xuan, D., Wang, X., & Liu, Y. (2022). Application potential of alkali-activated concrete for antimicrobial induced corrosion: A review. *Construction and Building Materials*, 317, 126169.
30. Xuequan, W., Sheng, Y., Xiaodong, S., Mingshu, T., & Liji, Y. (1991). Alkali-activated slag cement based radioactive waste forms. *Cement and concrete research*, 21(1), 16-20.

31. Wang, S. D., Pu, X. C., Scrivener, K. L., & Pratt, P. L. (1995). Alkali-activated slag cement and concrete: a review of properties and problems. *Advances in cement research*, 7(27), 93-102.
32. Bakharev, T., Sanjayan, J. G., & Cheng, Y. B. (2003). Resistance of alkali-activated slag concrete to acid attack. *Cement and Concrete research*, 33(10), 1607-1611.
33. Бродко О.А. Шлакощелочные вяжущие и бетоны повышенной кислотостойкости. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук, Киев 1991 г.
34. Mohseni, E., Tang, W., & Cui, H. (2017). Chloride diffusion and acid resistance of concrete containing zeolite and tuff as partial replacements of cement and sand. *Materials*, 10(4), 372.
35. Gourley J. T., Johnson G.B. The corrosion resistance of geopolymer concrete sewer pipe. *Concrete in Australia* (2019), Vol 43 No 1. <https://www.researchgate.net/publication/336639705>
36. Temuujin J., Minjigmaa A., Lee M., Chen-Tan N., A. van Riessen. Characterisation of class F fly ash geopolymer pastes immersed in acid and alkaline solutions. *Cement and Concrete Composites* 33 (2011) 1086–1091. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2011.08.008>
37. Mohamed, O. A., & Al Khattab, R. (2022). Fresh properties and sulfuric acid resistance of sustainable mortar using alkali-activated GGBS/fly ash binder. *Polymers*, 14(3), 591.
38. Ukrainczyk N., Vogt O. Geopolymer leaching in water and acetic acid (2021). *RILEM Technical Letters* (2020) 5: 163-173 <https://doi.org/10.21809/rilemtechlett.2020.124>
39. Krivenko, P., Petropavlovskiy, O., Kovalchuk, O. A comparative study on the influence of metakaolin and kaolin additives on properties and structure of the alkali-activated slag cement and concrete / *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, Volume 1, Issue 6-91, 2018, pp. 33-39. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.119624>

40. Bouguermouh, K., Bouzidi, N., Mahtout, L., Pérez-Villarejo, L., and Martínez-Cartas, M. L. (2017). Effect of acid attack on microstructure and composition of metakaolin-based geopolymers: The role of alkaline activator. *J. of Non Crystalline Solids*, 463, 128-137  
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.03.011>
41. Ribeiro, M. G. S., Ribeiro, M. G. S., Keane, P. F., Sardela, M. R., Kriven, W. M., & Ribeiro, R. A. S. (2021). Acid resistance of metakaolin-based, bamboo fiber geopolymer composites. *Construction and Building Materials*, 302, 124194.
42. Aygörmez, Y., & Canpolat, O. (2021). Long-term sulfuric and hydrochloric acid resistance of silica fume and colemanite waste reinforced metakaolin-based geopolymers. *Revista de la construcción*, 20(2), 291-307.
43. Revathi, V. (2021). Durability studies in alkaline activated systems (metakaolin–bottom ash): A prospective study. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*.
44. Yang, M., Zheng, Y., Li, X., Yang, X., Rao, F., & Zhong, L. (2022). Durability of alkali-activated materials with different C–S–H and NASH gels in acid and alkaline environment. *Journal of Materials Research and Technology*, 16, 619-630.
45. Kong, D. L., Sanjayan, J. G., & Sago-Crentsil, K. (2008). Factors affecting the performance of metakaolin geopolymers exposed to elevated temperatures. *Journal of Materials Science*, 43(3), 824-831.
46. Ibrahim, M., Salami, B. A., Algaifi, H. A., Rahman, M. K., Nasir, M., & Ewebajo, A. O. (2021). Assessment of acid resistance of natural pozzolan-based alkali-activated concrete: Experimental and optimization modelling. *Construction and Building Materials*, 304, 124657.
47. Chen, Z., & Ye, H. (2022). Improving sulphuric acid resistance of slag-based binders by magnesium-modified activator and metakaolin substitution. *Cement and Concrete Composites*, 104605.
48. Gevaudan, J. P., Craun, Z., & Srubar III, W. V. (2021). Sulfuric acid degradation of alkali-activated metakaolin cements supplemented with brucite. *Cement and Concrete Composites*, 121, 104063.

49. He, S., Qin, Y., Yu, P., & Qiu, H. (2022). Synergistic effect of metakaolin and silica fume on hydrochloric acid resistance of concrete. *Construction and Building Materials*, 359, 129498.
50. Wang, X., Wang, W., Liu, Q., Wang, S., Luo, H., Ji, S., & Zhu, J. (2022). Effects of metakaolin on sulfate and sulfuric acid resistance of grouting restoration materials. *Construction and Building Materials*, 349, 128714.
51. Wang, A., Zhang, C., & Sun, W. (2004). Fly ash effects: II. The active effect of fly ash. *Cement and concrete research*, 34(11), 2057-2060.
52. Mehta, A., & Siddique, R. (2017). Sulfuric acid resistance of fly ash based geopolymer concrete. *Construction and Building Materials*, 146, 136-143.
53. Aiken, T. A., Kwasny, J., Sha, W., & Tong, K. T. (2021). Mechanical and durability properties of alkali-activated fly ash concrete with increasing slag content. *Construction and Building Materials*, 301, 124330.
54. Zhang W., Yao X., Yang T., Zhang Z. The degradation mechanisms of alkali-activated fly ash/slag blend cements exposed to sulphuric acid. *Construction and Building Materials* 186 (2018) 1177–1187. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.08.050>
55. Pyatina, T., & Sugama, T. (2016). Acid resistance of calcium aluminate cement–fly ash F blends. *Advances in Cement Research*, 28(7), 433-457.
56. Muraleedharan, M., & Nadir, Y. (2021). Factors affecting the mechanical properties and microstructure of geopolymers from red mud and granite waste powder: A review. *Ceramics International*, 47(10), 13257-13279.
57. Krivenko, P., Kovalchuk, O., Pasko, A., Croymans, T., Hult, M., Lutter, G., ... & Schroeyers, W. (2017). Development of alkali activated cements and concrete mixture design with high volumes of red mud. *Construction and Building Materials*, 151, 819-826.
58. Krivenko, P., Drochytka, R., Gelevera, A., & Kavalerova, E. (2014). Mechanism of preventing the alkali–aggregate reaction in alkali activated cement concretes. *Cement and Concrete Composites*, 45, 157-165.

59. Zinoveev, D., Pasechnik, L., Fedotov, M., Dyubanov, V., Grudinsky, P., & Alpatov, A. (2021). Extraction of valuable elements from red mud with a focus on using liquid media—a review. *Recycling*, 6(2), 38.
60. Wang, S., Jin, H., Deng, Y., & Xiao, Y. (2021). Comprehensive utilization status of red mud in China: A critical review. *Journal of Cleaner Production*, 289, 125136.
61. Hanahan, C., McConchie, D., Pohl, J., Creelman, R., Clark, M., & Stocksiek, C. (2004). Chemistry of seawater neutralization of bauxite refinery residues (red mud). *Environmental Engineering Science*, 21(2), 125-138.
62. Tian, X., Wu, B., & Li, J. (2008). The exploration of making acidproof fracturing proppants using red mud. *Journal of Hazardous materials*, 160(2-3), 589-593.
63. Liu, T., Zhang, J., Wu, J., Liu, J., Li, C., Ning, T., ... & Lu, A. (2019). The utilization of electrical insulators waste and red mud for fabrication of partially vitrified ceramic materials with high porosity and high strength. *Journal of cleaner production*, 223, 790-800.
64. Hou, L. J., Liu, T. Y., & Lu, A. X. (2017). Red mud and fly ash-based ceramic foams using starch and manganese dioxide as foaming agent. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 27(3), 591-598.
65. Song, S., Zhang, N., Yuan, J., & Zhang, Y. (2021). New attempt to produce red mud-iron tailing based alkali-activated mortar: Performance and microstructural characteristics. *Journal of Building Engineering*, 43, 103222.
66. Singh, S., Aswath, M. U., & Ranganath, R. V. (2016). Durability of red mud based geopolymer paste in acid solutions. In *Materials Science Forum* (Vol. 866, pp. 99-105). Trans Tech Publications Ltd.
67. Alkan, G., Yagmurlu, B., Gronen, L., Dittrich, C., Ma, Y., Stopic, S., & Friedrich, B. (2019). Selective silica gel free scandium extraction from Iron-depleted red mud slags by dry digestion. *Hydrometallurgy*, 185, 266-272.
68. Khan M. N. N., Kuri J. C., Sarker P. K. Sustainable use of waste glass in alkali activated materials against H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and HCl acid attacks. *Cleaner Engineering and Technology* 6 (2022) 100354. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100354>

69. Ariffin, M. A. M., Bhutta, M. A. R., Hussin, M. W., Tahir, M. M., & Aziah, N. (2013). Sulfuric acid resistance of blended ash geopolymer concrete. *Construction and building materials*, 43, 80-86.



**ТОВ «ВІТАЛ «СПЕЦБЕТОН»**  
 09200, м. Кагарлик, Київської обл., вул. Героїв Небесної Сотні, 7  
 Код ЄДРПОУ: 43020349  
 р/р UA73380805000000026007644058 в КРД АТ «РАІФФАІЗЕНБАНК-АВАЛЬ»,  
 Тел.: +38 050 900 44 36; + 38 067 464 47 37

VITAL "special concrete" VITAL "special concrete"

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Директор

ТОВ «ВІТАЛ «СПЕЦБЕТОН»

*Ю.С. Сизоненко*

«16» жовтня 2023 р.

АКТ

промислової апробації бетонів на основі кислотостійких лужних цементів

Ми, що підписалися нижче, Представники ТОВ «ВІТАЛ «СПЕЦБЕТОН» технічний директор Павлюк В.В. та представники Київського національного університету будівництва і архітектури проректор з наукової роботи та інноваційного розвитку Ковальчук О.Ю. та молодший науковий співробітник Зозулинець В.В. склали цей акт про те, що в період з 02.10.2023 по 13.10.2023 було проведено апробацію наведених рецептур бетонних сумішей на основі наданих КНУБА кислотостійких лужних цементів.

Бетонну суміш було використано для виготовлення партії залізобетонних вантажів противаг для ліфтів, які надалі буде передано у промислову експлуатацію. За домовленістю зі споживачем, представлені вироби підлягають випробуванню під час технічної інспекції через 5 років експлуатації.

Загальний обсяг партії виготовлених залізобетонних виробів становить 10 м<sup>3</sup>.

Акт підписали:

Від КНУБА  
 Проректор з наукової роботи та  
 інноваційного розвитку  
*О.Ю. Ковальчук*  
 Мол. наук. співроб. \*  
*В.В. Зозулинець*

Від ТОВ «ВІТАЛ «СПЕЦБЕТОН»  
 Технічний директор  
*В.В. Павлюк*