

УДК 691.5

**В.В. Зозулинський,**

аспірант

ORCID: 0000-0002-8066-2033

**О.Ю. Ковальчук,**

канд. техн. наук, ст. наук. співроб.

ORCID: 0000-0001-6337-0488

*Київський національний університет будівництва і архітектури, м. Київ*

## **ПЕРСПЕКТИВА РОЗРОБКИ КИСЛОТОСТІЙКИХ ГІБРИДНИХ ЦЕМЕНТІВ НА ОСНОВІ ЛУЖНОАКТИВОВАНИХ В'ЯЖУЧИХ РЕЧОВИН**

*Доволі часто в процесі експлуатації будівельні вироби та конструкції піддаються впливу дії агресивних середовищ, що приводить до зниження їх фізико-механічних характеристик та довговічності в цілому.*

*На сьогоднішній день існує доволі широкий спектр можливостей по усуненню наслідків руйнування конструкцій, а також розробляються нові рекомендації стосовно запобіганню деструктивних процесів, які проходять в тілі штучного цементного каменю. Не виключенням є і питання покращення кислотостійкості будівельних матеріалів. На жаль, існуючі кислотостійкі матеріали, хоч і характеризуються високими показниками стійкості при експлуатації в умовах кислого середовища, однак під впливом води та зі зміною середовища на нейтральне чи лужне вони так само зазнають руйнування. Це стосується, безпосередньо, кислотостійких матеріалів на основі рідкого скла.*

*Аналіз існуючих напрямків дослідження підтвердив ефективність використання лужноактивованих в'язучих систем, як основи для отримання кислотостійких цементів, особливо при порівнянні їх з портландцементом. Це пов'язано, в першу чергу, з відмінністю фазового складу їх цементного каменю, який характеризується відсутністю високоосновних гідросилікатів кальцію, еtringіту, вільного вапна та присутністю лужних та лужноземельних гідросилікатних та гідроалюмосилікатних новоутворень. Саме останні, як показав досвід досліджень, забезпечують підвищені експлуатаційні властивості матеріалів на основі лужноактивованих в'язучих речовин. Вони також характеризуються підвищеною кислотостійкістю. Таким чином, головна задача досліджень полягає у визначенні оптимального співвідношення у цементному камені гібридного складу фаз систем  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  та  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ , яке забезпечить як гідратаційні властивості в'язучого, так і високу кислотостійкість.*

*Концепцією, яка чітко відображає перспективність досліджень є розгляд основних факторів, які впливають на формування кислотостійких фаз: «склад – властивості – структура – технологія». Для вивчення фізико-хімічних умов синтезу необхідним є дослідження модельних систем різних складів системи  $\text{R}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ , а також дослідження технологічних факторів впливу таких як компонентний склад, умови приготування, умови тверднення. В якості сировинної бази доцільно використовувати техногенні продукти промислового виробництва, які загалом представлені шлаками, золами та ін.*

**Ключові слова:** лужні в'язучі речовини, кислотостійкість, вплив агресивного середовища, процес структуроутворення, формування кислотостійких фаз.

**Вступ.** Цінність лужноактивованих в'язучих 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'язучих речовин, є стійкість до впливу агресивних середовищ. Проте сучасні технології та процеси виготовлення будівельних матеріалів з кожним днем вносять свої корективи у базові показники технологічної та практичної ефективності існуючих цементних систем. Саме тому проведення досліджень, які дозволяють отримувати максимально ефективний матеріал, що не втрачає основних фізико-механічних характеристик у часі навіть при експлуатації в умовах впливу агресивного середовища, є актуальним питанням будівельної індустрії, спрямованим на розвиток та реалізацію конкурентноспроможного потенціалу країни на світовому ринку будівельних матеріалів.

Результатом впливу агресивного середовища на цементний камінь є руйнування та виведення з експлуатації будівельних конструкцій. Безумовно, це призводить до значних матеріальних, фінансових та енергетичних затрат, не говорячи вже про людські ресурси. Якщо взяти за приклад підприємства хімічної, харчової та сільськогосподарської промисловостей, то їх головною проблемою є руйнівний вплив кислого середовища на об'єкти, де безпосередньо проводяться основні технологічні процеси даних підприємств. І на даному етапі, єдиним найбільш вигідним рішенням для вказаних об'єктів є часта заміна виведених з експлуатації будівельних елементів. Звісно, на ринку будівельних матеріалів є цементи та вироби, які характеризуються високими показниками кислотостійкості. Проте, вони мають вагомий недолік, які так само призводять до деструкції матеріалу, що знову настановує на необхідність вивчення процесів впливу агресивних середовищ на штучний камінь, зокрема, отриманий на основі лужноактивованих в'язучих систем.

**Аналіз досліджень і публікацій.** Вироби та матеріали на основі традиційного 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. На відміну від портландцементу, фазовий склад лужноактивованих в'язучих 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) [1]. Як видно з рисунку 1 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 [2].

Саме тому використання лужноактивованих в'язучих речовин є перспективним напрямком досліджень для отримання кислотостійких матеріалів. Як показує аналіз робіт, спроба підвищення кислотостійкості лужноактивованих

в'язучих 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.

Так, в роботі [3] 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  $K_c=0,98$ .

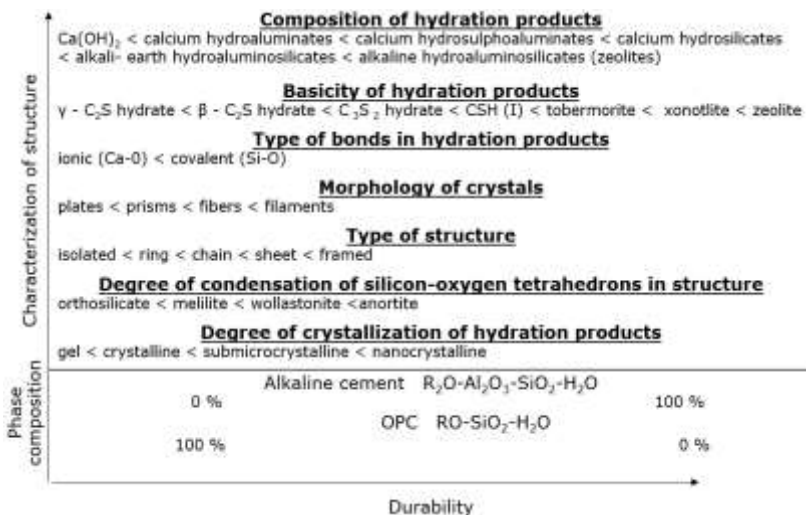


Рис. 1. Взаємозв'язок між фазовим складом мікроструктурою та довговічністю лужноактивованого цементного каменю

Також досить ефективним виявилось використання відпрацьованого скляного порошку як часткового прекурсору в лужноактивованих системах при дії розчинів кислот  $\text{H}_2\text{SO}_4$  та  $\text{HCl}$ . За результатами проведених досліджень включення 10–20% скляного порошку на заміну золи–винесення [4] істотно зменшує фізичні, механічні та мікроструктурні пошкодження зразків, навіть під впливом дії кислоти. Це пов'язано з додатковим введенням іонів  $\text{Si}^{2+}$  і  $\text{Na}^+$ , 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 [5].

Позитивний вплив метакаоліну, як основного джерела  $\text{Al}_2\text{O}_3$  чітко відображений в дослідженнях геополімерних систем [6, 7]. Відповідно до [8], було зафіксовано низький ступінь вилугування геополімеру на основі метакаоліну

під впливом води та оцтової кислоти. При цьому виутювання обмежується лише поверхневим шаром, який безпосередньо піддається дії агресивного розчину, тоді як внутрішні частини геополімерного каркасу залишаються цілими. Також при введенні метаксаоліну процеси структуроутворення лужноактивованих в'язучих систем на основі шлаку протікають з більшою інтенсивністю, у порівнянні з системами до складу яких входить каолін [9].

**Постановка завдання.** Аналіз літературних джерел показує, що розробка нових технічних і технологічних рішень для підвищення експлуатаційної надійності цементуючих композицій і матеріалів на їх основі, базуються на поглибленні розуміння зв'язку складу, структури і властивостей цементуючого матеріалу.

Дослідження процесів структуроутворення, вплив на них організації структури цементуючого матеріалу при твердінні, здатності до регуляції та саморегуляції, є основою для формування та підтримки властивостей цементних композитів, що дозволить визначити нові потенційні властивості лужних цементів і можливості їх розвитку в заданому напрямку.

Основною метою при цьому є отримання кислотостійких гібридних систем на основі лужноактивованих в'язучих речовин. Досягнути цього можна за рахунок комплексного підходу який включає: з одного боку – зниження основності системи (формування низькоосновних гідросилікатів (CSH)), а з іншого формування стійких цеолітоподібних фаз (HASH).

**Основні завдання:**

- дослідити фізико–хімічні умови синтезу кислотостійких фаз на основі гібридних лужних цементів у системі  $R_2O - CaO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ ;
- 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;
- вивчити основні фізико–механічні характеристики розроблених складів кислотостійких лужних цементів в напрямку забезпечення збереження їх властивостей протягом часу експлуатації.

**Основний зміст і очікувані результати досліджень.** 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  $Na_2O - CaO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ , в яких коливання вмісту оксидів буде в межах:

- CaO 5–10% за масою;
- $Na_2O$  до 2,0 за масою;
- $Al_2O_3$  10–30% за масою;
- $SiO_2$  50–70% за масою.

Як основне джерело CaO доцільно використовувати доменний гранульований шлак з питомою поверхнею 450 м<sup>2</sup>/кг. Джерелом  $Na_2O$  слугуватиме каустична сода

та метасилікат натрію п'ятиводний;  $\text{SiO}_2$  – мелений трепел та частково метакаолін. Також метакаолін є основним джерелом  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Дані системи дозволять визначити основні фактори впливу компонентного складу на властивості сформованого цементного каменю. Введення додаткового джерела  $\text{SiO}_2$  сприяє формуванню більшої кількості низькоосновних гідросилікатів кальцію (CSH), що так само покращить стійкість отриманого матеріалу до впливу кислот.

Наступним кроком є визначення технологічних факторів, що впливають на розвиток структури матеріалу на модельних системах: компонентний склад, умови приготування, умови тверднення. Доцільним при цьому є використання новітніх прийомів кавітаційної обробки матеріалів. Це дозволить чітко визначити технологічні особливості отримання високоефективного кислотостійкого матеріалу.

Результати, отримані на основі даних досліджень, дозволять розширити застосування лужноактивованих в'язучих речовин у будівельному виробництві та забезпечать можливість підвищення довговічності матеріалів, надійності будівель та споруд. Також це дозволить збільшити використання побічних продуктів енергетичної та металургійної промисловості (золи, шлаки), як сировинних матеріалів виготовлення кислотостійких цементів, які за своїми властивостями зможуть конкурувати зі світовими аналогами.

**Висновки.** Проведений попередній аналіз існуючих напрямків отримання кислотостійких матеріалів підтвердив пріоритетність напрямку використання лужних в'язучих систем, як основи для формування кислотостійких фаз. Однак, для отримання очікуваних результатів існує необхідність детального дослідження особливостей структуроутворення даних композицій та застосування комплексного підходу із формуванням цеолітоподібних фаз та збільшенням кількості низькоосновних гідросилікатів (ряд  $\text{NASH} - \text{CSH}$ ).

Вивчення питання стійкості цементного каменю до впливу дії агресивного середовища, зокрема кислого, дозволить значно збільшити термін експлуатації споруд та покращити рівень будівництва загалом. А реалізація розробленої продукції дозволить підвищити ефективність використання кислотостійких лужних матеріалів для будівництва та відновлення промислових комплексів хімічної, оборонної, сільськогосподарської та харчової галузей економіки, а також при спорудженні інфраструктурних та спеціальних об'єктів стійких до дії кислих середовищ.

**Подяка.** Автори висловлюють подяку Міністерству освіти і науки України за фінансову підтримку проекту (реєстраційний № 0122U001199) який виконується за рахунок бюджетного фінансування в 2022–2023 рр.

#### *Список літератури:*

1. Palomo A, Krivenko P, Garcia-Lodeiro I. A review on alkaline activation: New analytical perspectives, *Materiales de Construcción* (2014) 64(315) <https://dx.doi.org/10.3989/mc.2014.00314>
2. 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).
3. Бродко О.А. Шлакощелочные вяжущие и бетоны повышенной кислотостойкости. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук, Киев 1991 г.
4. 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>

5. 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>
6. 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>
7. Temujin 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>
8. 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>
9. 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>

#### ***References:***

1. Palomo A. Krivenko P. Garcia–Lodeiro I. A review on alkaline activation: New analytical perspectives, *Materiales de Construccion* (2014) 64(315) <https://dx.doi.org/10.3989/mc.2014.00314>
2. 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).
3. Brodtko O.A. SHlakoshhelochnye vyazhushhie i betony povyshennoj kislotostojkosti. Dissertaciya na soiskanie uchenoj stepeni kandidata tehniceskikh nauk, Kiev 1991 g.
4. 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>
5. 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>
6. 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>
7. Temujin 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>
8. 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>
9. 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>

**V. Zozulynets, O. Kovalchuk**

***Prospects of development of acid-resistant hybrid cements on the basis of alkaline-activated binders***

*Quite often during operation, construction products and structures are exposed to aggressive environments, which leads to a decrease in their physical and mechanical characteristics and durability in general.*

*To date, there is a wide range of options for eliminating the effects of structural failure, and new recommendations are being developed to prevent destructive processes that take place in the body of artificial cement stone. The issue of improving the acid resistance of building materials is no exception. Unfortunately, the existing acid-resistant materials, although characterized by high resistance to operation in acidic environments, but under the influence of water and with the change of environment to neutral or alkaline, they are also destroyed. This applies directly to acid-resistant materials based on liquid glass.*

*An analysis of existing research has confirmed the effectiveness of using alkaline-activated binder systems as a basis for acid-resistant cements especially when comparing them with Portland cement. This is primarily due to the difference in the phase composition of their cement stone, which is characterized by the absence of highly basic hydrosilicates of calcium, etringite, free lime and the presence of alkaline and alkaline earth hydrosilicate and hydroaluminosilicate neoplasms. The latter, as research experience has shown, provide improved performance properties of materials based on alkaline-activated binders. They are also characterized by increased acid resistance. Thus, the main task of research is to determine the optimal ratio in the cement stone of the hybrid composition of the phases of the systems  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ , which will provide both hydrating properties of the binder and high acid resistance.*

*The concept that clearly reflects the prospects of research is to consider the main factors influencing the formation of acid-resistant phases: "composition – properties – structure – technology". To study the physicochemical conditions of synthesis it is necessary to study model systems of different compositions of  $\text{R}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ , as well as study of technological factors such as component composition, cooking conditions, curing conditions. As a raw material base, it is advisable to use man-made products of industrial production, which are generally represented by slag, ash, etc.*

***Key words: alkaline binders, acid resistance, exposure to aggressive environments, the process of structure formation, the formation of acid-resistant phases.***

***Посилання на статтю***

**APA:** Zozulynets, V., & Kovalchuk, O. (2022). Trends in modern construction. *Shliakhy pidvyshchennia efektyvnosti budivnytstva v umovakh formuvannia rynkovykh vidnosyn*, 50 (1), 15–21.

**ДСТУ:** Зозулинець В.В., Ковальчук О.Ю. Перспектива розробки кислотостійких гібридних цементів на основі лужноактивованих в'язучих речовин. *Шляхи підвищення ефективності будівництва в умовах формування ринкових відносин*. 2022. № 50 (1). С. 15–21.