

## Порівняння впливу виду кислотного середовища на властивості кислотостійких лужноактивованих цементів

Viktoriia Zozulynets<sup>1</sup>, Oleksandr Kovalchuk<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup> Scientific research institute for binders and materials named after V. Glukhovskii, Kyiv National University of Construction and Architecture, Povitroflotskyi avenue, 31, Kyiv, Ukraine, 03037, <sup>1</sup>[zozulynets555@gmail.com](mailto:zozulynets555@gmail.com), [orcid.org/0000-0002-8066-2033](https://orcid.org/0000-0002-8066-2033), <sup>2</sup>[kovalchuk.oyu@gmail.com](mailto:kovalchuk.oyu@gmail.com), [orcid.org/0000-0001-6337-0488](https://orcid.org/0000-0001-6337-0488)

Received 01.10.2023, accepted 20.12.2023  
<https://doi.org/10.32347/tit.2023.61.0107>

**Abstract.** Стаття присвячена дослідженню кислотостійкості матеріалів розроблених на основі гібридних лужноактивованих цементів та включає в себе результати отримані протягом попередніх досліджень зосереджений у даному напрямку. Безпосередньо це стосується композиційних складів отриманих цементів.

Актуальність дослідження забезпечує потреба світового ринку будівельних матеріалів у сучасних, ефективних матеріалах, які збережуть високі показники кислотостійкості на ряду з підвищеними фізико-механічними та технологічними характеристиками. Адже, як відомо традиційні кислотостійкі цементи на основі рідкого калієвого та натрієвого скла, хоч і забезпечують відповідні значення стійкості до впливу кислого середовища, однак надзвичайно чутливі до впливу воду, що сильно знижує термін їх експлуатації. А матеріали на основі портландцементу взагалі не характеризуються кислотостійкістю через високий вміст портландиту ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), високоосновних гідросилікатів кальцію та етрингіту в структурі затверділого цементного каменю. Саме тому за основу було обрано лужноактивовані системи, досвід роботи з якими підтверджує ефективність їх використання в розробці за даним напрямком досліджень.

В ході даного дослідження ведеться порівняльна характеристика впливу виду агресивного середовища на процеси структуроутворення цементного каменю та формування кислотостійких фаз. Для дослідження було використано 5-% розчини хлоридної ( $\text{HCl}$ ) та азотної ( $\text{HNO}_3$ ) кислоти. Отримані результати не тільки підтверджують можливість використання таких цементів у умовах агресивного середовища з низьким



**Viktoriia Zozulynets**  
PhD student TBKV department,  
Junior researcher



**Oleksandr Kovalchuk**  
Проректор з наукової роботи та  
інноваційного розвитку,  
PhD (Eng.), senior researcher

показником рН, але й відображають ступінь та вплив виду даного середовища на матеріал виготовлений за представленими складами. Таким чином, міцність на стиск зразків, виготовлених за даними складами 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.

**Keywords:** acid resistance, alkaline activated binders, aggressive environment, hydrochloric acid, nitric acid, residual strength.

### INTRODUCTION

Як відомо, розвиток будівельної галузі безпосередньо залежить від попиту на продукцію, що межує з зацікавленістю споживача у виборі якісних, довговічних та економічно доступних матеріалів. Для забезпечення ефективності використання будівельних матеріалів нового покоління, з кожним

днем на будівельному ринку з'являються нові чи модифіковані вироби будівельного призначення, які характеризуються покращеними експлуатаційними властивостями. Не винятком є і напрямок розробки кислото-стійких цементів та композиційних матеріалів на їх основі, що актуалізують зацікавленість харчової, хімічної та сільськогосподарської промисловості [1, 2].

Найчастіше, коли мова йде про кислотостійкі матеріали, згадуються традиційні цементи виготовлені на основі калієвого або натрієвого рідкого скла. Однак ряд недоліків серед яких ресурсозатратність, недостатня технологічність та низький термін експлуатації при дії вологи чи в умовах середовища з показником рН близьким до нейтрального, створюють потребу у розробці принципово нових матеріалів з підвищеними показниками кислотостійкості.

Функціональну основу для таких матеріалів вдало складають лужні цементи, які вже давно зарекомендували себе як чудова альтернатива традиційним цементам, адже володіють покращеними фізико-механічними характеристиками, а також, що не мало важливо, підвищеною стійкістю до впливу агресивних середовищ [3, 4].

Довговічність та доцільність використання матеріалів на основі лужних в'язучих систем вже неодноразово доведена досвідом НДІВМ ім. В.Д. Глуховського, а також іншими науковими школами що підтверджують стійкість штучного каменю у різних агресивних експлуатаційних середовищах [5-7].

#### PROBLEM FORMULATION AND SOLUTION ALGORITHM

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 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]. 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 [8, 9].

Попередньо вже проводились дослідження, які дозволили виокремити фактори впливу композиційного складу на показники кислотостійкості гібридних лужноактивованих цементів [10, 11] На даному етапі проводиться порівняння впливу дії виду агресивного середовища на розроблені композиції.

#### RAW MATERIALS AND METHODS

**Сировина.** Як основний алюмосилікатний компонент лужного цементу було використано гранульований доменний шлак 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  $M_o = 1,11$ . 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. Лужний компонент використовували в сухому порошкоподібному стані.

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

Для забезпечення формування більшої кількості низькоосновних гідросилікатів кальцію (CSH) було використано трепел, як додаткове джерело  $\text{SiO}_2$

Для приготування розчинів агресивного середовища було використано розчини хлоридної кислоти ( $\text{HCl}$ ) з концентрацією 5% та істинною густиною  $1,06 \text{ г}/\text{см}^3$ , а також азотної кислоти ( $\text{HNO}_3$ ) з концентрацією 5% та істинною густиною  $1,34 \text{ г}/\text{см}^3$ .

**Методи досліджень.** Вивчення особливостей процесів структуроутворення лужних цементів проводили із застосуванням комплексу фізико-механічних та фізико-хімічних методів досліджень на зразках розмірами та  $40 \times 40 \text{ мм}$ .

Фізико-механічні випробування лужноактивованого цементу проводили згідно

Кислотостійкість матеріалу оцінювали шляхом витримування зразків з цементно-піщаного розчину (співвідношення 1:3) у 5% розчинах кислот (HCl та HNO<sub>3</sub>) протягом 30, 60 та 90 діб, після попереднього набору ними міцності протягом 28 діб в н.у. Критерії оцінки складала зовнішній вигляд та залишкова міцність після випробування.

ДСТУ Б В.2.7-185:2009.

RESULTS AND EXPLANATIONS

Acid-resistant properties were investigated using a three-factor experiment. Factors and limits of their variation are presented in Table 1. Experimental matrix with response functions and results of the study are given in Table 2.

Table 1. Source data

No	Factors	Units	Codes	Factor Variation Levels		
				-1	0	1
1	Sodium meta silicate pentahydrate Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	%	X1	8	10	12
2	Metakaolin	%	X2	0	20	40
3	Aspen content (SiO <sub>2</sub> )	%	X3	0	10	20

Table 2. Компонентний склад та середня густина кислотостійких лужних цементів

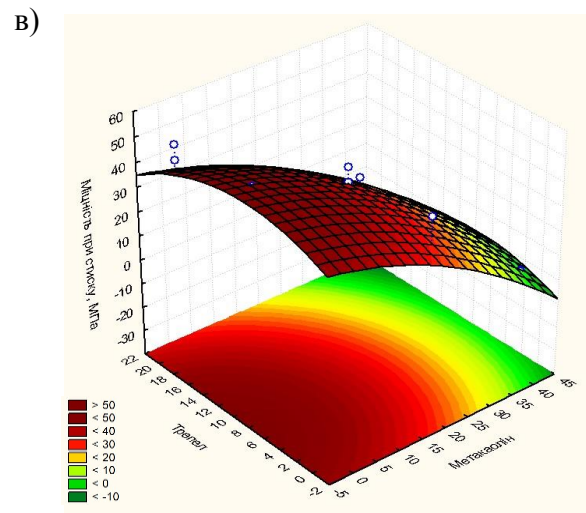
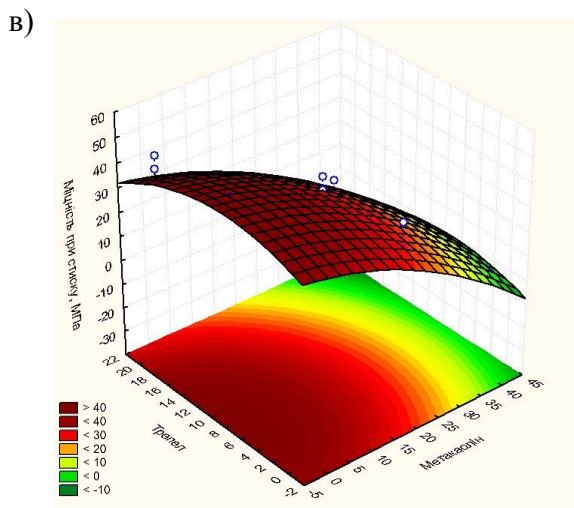
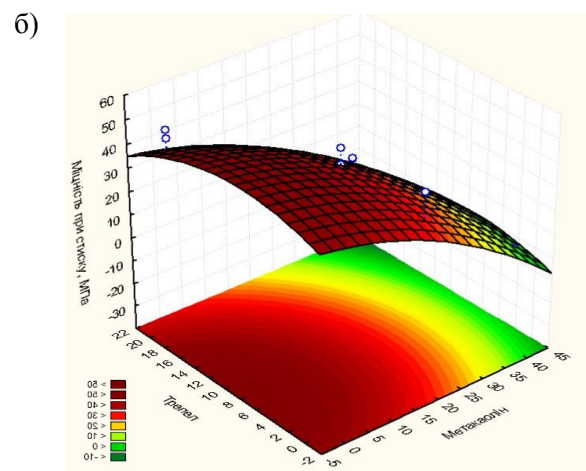
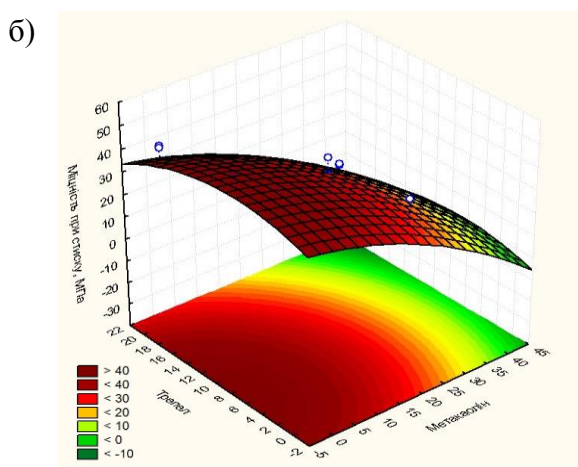
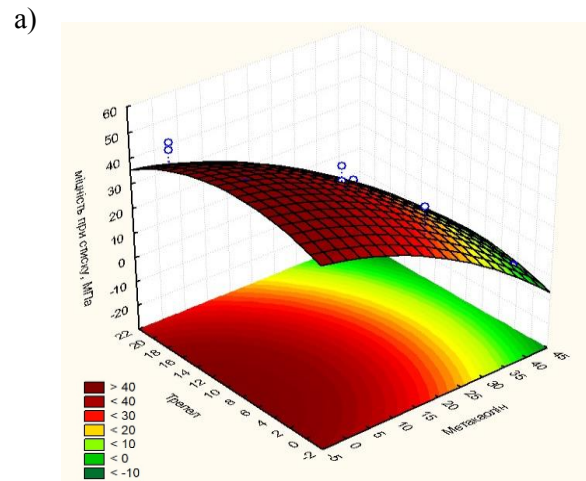
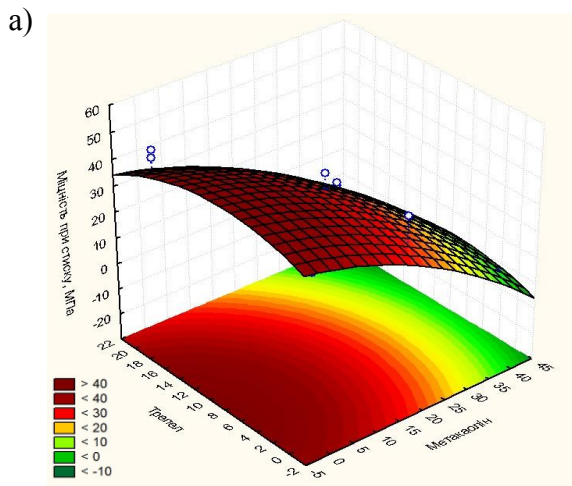
No	Plan matrix in codes			Plan matrix in physical terms, %			GGBS, %	W/C ratio	Mean density, kg/m <sup>3</sup>
	X1	X2	X3	meta silicate	meta-kaolin	aspen content			
1	1	1	1	12	40	20	28	0,52	1990
2	-1	1	1	8	40	20	32	0,53	2170
3	1	-1	1	12	0	20	68	0,43	2220
4	-1	-1	1	8	0	20	72	0,44	2375
5	1	1	-1	12	40	0	48	0,43	2240
6	-1	1	-1	8	40	0	52	0,46	2180
7	1	-1	-1	12	0	0	88	0,33	2360
8	-1	-1	-1	8	0	0	92	0,34	2315
9	1	0	0	12	20	10	58	0,41	2195
10	-1	0	0	8	20	10	62	0,42	2240
11	0	1	0	10	40	10	40	0,41	1980
12	0	-1	0	10	0	10	80	0,36	2455
13	0	0	1	10	20	20	50	0,43	2200
14	0	0	-1	10	20	0	70	0,43	2270
15	0	0	0	10	20	10	60	0,41	2135

Середня густина матеріалів, виготовлених на представлених складах коливається в межах від 1980 до 2500 кг/м<sup>3</sup>. Найбільше на зниження середньої густоти впливає підвищений вміст метакаоліну. Однак, також він провокує збільшення водопотреби, що погано відображається на міцності зразків.

Using mathematic modelling tool were set the dependences between the strength of ce-

ment after aging in a 5-% solution of hydrochloric acid and his composition (Fig. 1). The same for a 5% solution of nitric acid (Fig. 2).

Фізичні показники отриманих результатів, на яких базуються дані залежності наведені в Таблиці 3.



**Fig. 1.** Вплив композиційного складу гібридних лужних цементів на показники міцності після витримування в 5-% розчині хлоридної кислоти (HCl): а) протягом 30 діб; б) протягом 60 діб; в) протягом 90 діб.

**Fig. 2.** Вплив композиційного складу гібридних лужних цементів на показники міцності після витримування в 5-% розчині хлоридної кислоти (HNO<sub>3</sub>): а) протягом 30 діб; б) протягом 60 діб; в) протягом 90 діб.

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% (склад 3) та у кількості 10% при вмісті метасилікату 10% (склад 12). Міцність на стиск зразків, виготовлених за даними скла-

дами 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.

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.

**Table 3.** Показники міцності в часі зразків після витримування в розчинах хлоридної та азотної кислот

№	Міцність на стиск, 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

## CONCLUSIONS

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. Однак раціонально підібране співвідношення між оксидами в системі за рахунок варіації компонентного складу, дозволяє знизити

руйнівний вплив кислоти. Також варто враховувати що і вид кислоти має безпосереднє значення на інтенсивність та ступінь руйнування цементного каменю. Таким чином з отриманих результатів чітко видно, що вплив розчину азотної кислоти має менш деструктивний характер у порівнянні з хлоридною.

**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.

## REFERENCES

1. **Koenig A., Dehn F.** (2015). Acid Resistance of Ultra High-Performance Concrete (UHPC). *Nanotechnology in Constr.* 509, 317-323 [https://doi.org/10.1007/978-3-319-17088-6\\_41](https://doi.org/10.1007/978-3-319-17088-6_41)
2. **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.
3. **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.
4. **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
5. **Krivenko P. V.** (1992). *Spetsialnie shlakoshchelochne tsementi*. Kyiv, Budivelnik, 192. (in Russian).
6. **Brodko O. A.** (1991). *Shlakoshchelochne vyazhushchie i betoni povishennoi kisloto-stoikosti*. Dissertatsiya na soiskanie uchenoi stepeni kandidata tekhnicheskikh nauk, Kyiv. (in Russian).
7. **Xu, H., Provis, J. L., van Deventer, J. S., & Krivenko, P. V.** (2008). Characterization of aged slag concretes. *ACI Materials Journal*, 105(2), 131.
8. **Pacheco-Torgal, F., Labrincha, J., Leonelli, C., Palomo, A., & Chindaprasit, P. (Eds.)**. (2014). *Handbook of alkali-activated cements, mortars and concretes*. Elsevier.
9. **Provis, J. L.** (2018). Alkali-activated materials. *Cement and Concrete Research*, 114, 40-48.
10. **Zozulynets V. V., Kovalchuk O. Iu.** (2022). Perspektyva rozrobky kyslotostiikykh hibrydnykh tsementiv na osnovi luzhnoaktyvovanykh viazhuchykh rehovyn. *Shliakhy pidvyshchennia efektyvnosti budivnytstva v umovakh formuvannia rynkovykh vidnosyn*. Vol. 50, 15-21. (in Ukrainian).
11. **Zozulynets V. V., Kovalchuk O. Iu.**, Vplyv dodatkovoho vvedennia  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  na pokaznyky kyslotostiikykh hibrydnykh luzhnykh tsementiv. *Budivelni konstruktzii: teoriia i praktyka*, Vol.12, 65-72. (in Ukrainian).

### Порівняння впливу виду кислотного середовища на властивості кислотостійких лужноактивованих цементів

*Зозулинець Вікторія, Олександр Ковальчук*

**Анотація.** Стаття присвячена дослідженню кислотостійкості матеріалів розроблених на основі гібридних лужноактивованих цементів та включає в себе результати отримані протягом попередніх досліджень зосереджений у даному напрямку. Безпосередньо це стосується композиційних складів отриманих цементів.

Актуальність дослідження забезпечує потреба світового ринку будівельних матеріалів у сучасних, ефективних матеріалах, які збережуть високі показники кислотостійкості на ряду з підвищеними фізико-механічними та технологічними характеристиками. Адже, як відомо традиційні кислотостійкі цементи на основі рідкого калієвого та натрієвого скла, хоч і забезпечують відповідні значення стійкості до впливу кислого середовища, однак надзвичайно чутливі до впливу воду, що сильно знижує термін їх експлуатації. А матеріали на основі портландцементу взагалі не характеризуються кислотостійкістю через високий вміст портландиту ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), високоосновних гідросилікатів кальцію та етрингіту в структурі затверділого цементного каменю. Саме тому за основу було обрано лужноактивовані системи, досвід роботи з якими підтверджує ефективність їх використання в розробці за даним напрямком досліджень.

В ході даного дослідження ведеться порівняльна характеристика впливу виду агресивного середовища на процеси структуроутворення цементного каменю та формування кислотостійких фаз. Для дослідження було використано 5-% розчини хлоридної ( $\text{HCl}$ ) та азотної ( $\text{HNO}_3$ ) кислоти. Отримані результати не тільки підтверджують можливість використання таких цементів у умовах агресивного середовища з низьким показником рН, але й відображають ступінь та вплив виду даного середовища на матеріал виготовлений за представленими складами. Таким чином, 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.

**Ключові слова:** кислотостійкість, лужноактивовані в'язучі речовини, агресивне середовище, хлоридна кислота, азотна кислота, залишкова міцність.