

На правах рукописи



Малова Елена Юрьевна

**КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТЫ С
КАРБОНАТСОДЕРЖАЩИМИ ДОБАВКАМИ И БЕТОНЫ НА ИХ ОСНОВЕ**

**05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических
материалов**

АВТОРЕФЕРАТ

**Диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Томск – 2015

Работа выполнена на кафедре строительных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения высшего профессионального образования
«Алтайский государственный технический университет им. И.И.Ползунова»

Научный руководитель: Козлова Валентина Кузьминична
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты: Саркисов Юрий Сергеевич
доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой «Химии»,
ФГБОУ ВПО «Томский государственный
архитектурно-строительный университет»
(ТГАСУ), г. Томск

Сазонова Наталья Александровна
кандидат технических наук, доцент кафедры
«Промышленное и гражданское
строительство», ФГБОУ ВПО «Ангарская
государственная техническая академия»,
г.Ангарск.

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Белгородский
государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова»
(БГТУ им. В.Г.Шухова), г.Белгород.

Защита состоится «15» декабря 2015 года в 14:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.08 при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: Россия, 634050, г.Томск, пр.Ленина, 43а, 117 ауд.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: г.Томск, ул.Белинского, 55 и на сайте :<http://portal.tpu.ru/council/915/worklis>

Автореферат разослан « ____ » _____ 2015 г.

И.о. ученого секретаря
диссертационного совета Д212.269.08
доктор технических наук, доцент



Ивашкина Е.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время в производстве портландцементов в мире широко применяются активные минеральные добавки природного и техногенного генезиса. Один из путей производства высококачественных бетонов является использование новых композиционных вяжущих с заменой части клинкера минеральными добавками, существенно снижающими энергоемкость производства строительных материалов гидратационного твердения.

В связи с этим изыскание простых в технологическом применении и сравнительно дешевых способов повышения эффективности композиционных портландцементов и бетонов на их основе, каждый компонент которых играет определенную роль в процессах гидратации и структурообразования, является актуальной задачей.

На цементных заводах России выпуск композиционных портландцементов только начинает осваиваться, хотя их производство стандартизировано введением в действие ГОСТа 31108-2003, разрешающего введение в состав цемента до трех минеральных добавок различного происхождения и состава. Проявляемая производителями цемента в России осторожность при освоении выпуска композиционных цемента, в первую очередь, объясняется слабой изученностью совместного влияния нескольких одновременно вводимых минеральных добавок на свойства получаемого готового продукта. Введенным стандартом среди других добавок разрешается использование в производстве цемента 10-20 % карбонатных пород. Однако, в качестве карбонатных пород, большинство исследователей и технологов в настоящее время рассматривают только известняк.

Исследование влияния других карбонатных пород на свойства композиционных цемента позволит рекомендовать введение в стандарт на портландцемент ГОСТ 31108-2003 при производстве ЦЕМII/A-K 32,5Б таких карбонатных добавок, как доломит и доломитизированные известняки. Наличие нормативной документации позволит цементным заводам полнее использовать местное сырье с заменой части привозного гранулированного шлака и повысить эффективность производства.

Цель работы. Разработка эффективных карбонатсодержащих композиционных портландцементов.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Оценка активности карбонатных добавок различного состава и определение эффективности их применения в составе композиционных портландцементов;

2. Изучение влияния карбонатных добавок на свойства получаемых композиционных портландцементов и бетонов на их основе;
3. Оптимизация вещественного состава карбонатсодержащих композиционных портландцементов;
4. Определение влияния условий твердения на прочностные свойства композиционных карбонатсодержащих портландцементов и бетонов на их основе;
5. Исследование процессов структурообразования и особенностей состава продуктов гидратации;
6. Разработка технологии производства карбонатсодержащих композиционных портландцементов;
7. Внедрение результатов исследований в производство композиционных портландцементов и бетонов на их основе.

Научная новизна.

1. Установлено, что наилучшими показателями свойств обладают композиционные портландцементы, содержащие 20% комплексной добавки, состоящей из доменного гранулированного шлака и доломита в соотношении 1:1. Получаемые композиционные портландцементы характеризуются оптимальным гранулометрическим составом, количество фракции 5-30мкм возрастает с 47,3% до 53%, снижаются доли переизмельченной и крупной фракции. Цементное тесто, изготовленное из таких портландцементов, характеризуется пониженным коэффициентом водоотделения, твердение цемента сопровождается снижением контракционного объема, по сравнению с портландцементными, содержащими 20% минеральных добавок в виде доменного гранулированного шлака. При замене в комплексной добавке половины доменного гранулированного шлака доломитом величина суммарного объема пор в цементном камне уменьшается на 20%.

2. Показано, что добавки известняка и доломита активно взаимодействуют с гидроксидом кальция, поглощение Ca(OH)_2 из его насыщенного раствора для известняка составляет 36мг CaO/г добавки, для доломита – 60мг CaO/г . Установлено, что присутствие карбонатных добавок приводит к снижению показателя рН жидкой фазы цементного теста и более медленному увеличению этого показателя во времени. Последнее является одной из причин замедляющего действия карбонатных добавок на процесс схватывания цементного теста.

3. Установлено, что лучшие результаты достигаются при твердении композиционных портландцементов в нормальных условиях. При тепловлажностной обработке (80-85°C), наблюдается понижение прочности после пропаривания по сравнению с цементами, содержащими добавку

доменного гранулированного шлака в количестве 20%. В течение последующих 27 суток происходит набор прочности.

4. Установлено, что композиционные портландцементы, содержащие комплексную минеральную добавку, состоящую из доменного гранулированного шлака и доломита в соотношении 1:1, характеризуются повышенной коррозионной стойкостью против трех основных видов коррозии: коррозии выщелачивания, углекислотной и сульфатной коррозии.

Теоретическая значимость работы

Впервые получены данные, показывающие, что при твердении композиционных портландцементов с карбонатными добавками за счет протекания обменной реакции между портландитом и доломитом происходит образование новой фазы в виде минерала дефернита - $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и его магниезиального аналога $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, который кальмативирует поры и способствует снижению усадочных явлений.

Кроме того, установлено, влияние карбонатных добавок на изменение показателей рН жидкой фазы цементного теста, что приводит к замедлению процессов гидратации. Это позволяет использовать карбонатные добавки в качестве замедлителей схватывания.

Практическая значимость работы

1. Повышенная размолоспособность композиционных портландцементов с карбонатными добавками позволяет сократить длительность помола и уменьшить расход электроэнергии при помоле.

2. Промышленный выпуск партии композиционного портландцемента с комплексной добавкой, состоящей из доменного гранулированного шлака и доломита, осуществленный на цементном заводе ОАО «Искитимцемент» и определение свойств изготовленного продукта подтвердили результаты, полученные в лабораторных условиях.

3. На многих цементных заводах при производстве композиционных портландцементов с карбонатными добавками может быть решен вопрос практического использования части доломитизированных известняков, являющихся некондиционным сырьем для производства портландцементного клинкера.

4. Подобраны составы бетонных смесей с использованием композиционных портландцементов с карбонатсодержащими добавками и изучены свойства полученных бетонов. Показано, что бетоны, изготовленные на основе композиционных портландцементов, с комплексной минеральной добавкой содержащей доломит, обладают оптимальными строительно-техническими свойствами, высокой прочностью, пониженной пористостью, высокой водонепроницаемостью, высокой морозостойкостью

5. Результаты, показывающие влияние условий твердения, позволяют выбирать оптимальные режимы, в том числе рекомендовать снижение температуры тепловлажностной обработки бетонов, изготавливаемых на композиционных портландцементях с карбонатными добавками.

6. Реализация результатов работы позволит: снизить количество гипса, вводимого в качестве замедлителя схватывания; комплексно использовать карбонатные добавки различного состава, позволяющие улучшить физико-механические показатели композиционных портландцементов и повысить показатели их строительно-технических свойств.

Реализация результатов работы. Выполнены промышленные испытания на ОАО «Искитимцемент» при выпуске карбонатсодержащих композиционных цементов. На ОАО «ЛДСК»-Линевском домостроительном комбинате при выпуске партии стеновых панелей: ЗНС4, ЗНС17, ЗНС18, ЗНС1/2.

На защиту выносятся:

1. Результаты изучения влияния карбонатных добавок на свойства композиционных портландцементов;

2. Результаты оптимизации вещественного состава композиционных карбонатсодержащих портландцементов в промышленных условиях, и рекомендации по технологии изготовления композиционных карбонатсодержащих портландцементов;

3. Результаты определения состава продуктов гидратации композиционных портландцементов;

4. Рекомендации по применению композиционных карбонатсодержащих портландцементов для производства бетонных и железобетонных изделий и конструкций.

Личный вклад автора заключается в анализе литературных данных, в постановке цели, выборе теоретических и экспериментальных методов решения поставленных задач, в проведении экспериментальных исследований, анализе и интерпретации полученных данных, участии в подготовке к публикации докладов и статей.

Достоверность подтверждается использованием современных химических и инструментальных методов анализа с применением сертифицированных методик и оборудования, соответствием теоретических расчетов результатам экспериментальных работ, а также реализацией промышленного выпуска партии полученного композиционного портландцемента и выпуска бетонных изделий на его основе.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были представлены: на Всероссийской научно-технической конференции «Актуальные проблемы строительства, экологии и энергосбережения в условиях Западной

сибири» (Тюмень, 2011г); Всероссийской научно-технической конференции «Актуальные вопросы строительства» (Новосибирск, 2012 г.); Международном конгрессе «Фундаментальные основы технологий переработки и утилизации техногенных отходов» ТЕХНОГЕН – 2012, (Екатеринбург 2012г.); Всероссийской научно-технической конференции «Актуальные вопросы строительства» (Новосибирск, 2013 г.); Первой Всероссийской научной конференции молодых ученых с международным участием «Перспективные материалы в технике и строительстве» (Томск, 2013г.); Международной научной конференции молодых ученых «Перспективные материалы в строительстве и технике» (Томск, 2014г.)

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 10 печатных работах, в том числе в 9 научных публикациях в центральных изданиях, рекомендованных ВАК РФ.

Объем и структура диссертации. Диссертация изложена в 5 главах на 182 страницах, состоит из введения, пяти глав, основных выводов, списка использованной литературы, включающего 135 наименований, содержит 20 рисунков, 28 таблиц и 6 приложений.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дано обоснование выбора темы, оценка актуальности работы, сформулированы цель работы, научная новизна и практическая ценность полученных результатов.

В первой главе *«Композиционные портландцементы с карбонатными добавками и использование карбонатных пород в производстве строительных материалов»* приведены сведения о различных видах добавок, анализ литературы, посвященной использованию карбонатных добавок при изготовлении различных видов цемента, и результаты международного опыта использования карбонатных добавок при изготовлении бетонов.

Исследованию цементов с карбонатными добавками были посвящены работы таких ученых, как В.В.Тимашев и В.М.Колбасов, Ю.М.Бутт, В.С.Горшков, Т.В.Кузнецова, С.М.Рояк, Г.С.Рояк, З.Б.Энтин, С.П.Сивков, В.К.Козлова, В.А.Пьячев, К.С.Ишутин и другие. Среди зарубежных исследователей следует отметить М.Венюа, Х.Тейлора, В.С.Рамачандрана, М.Регур, Х. Ушикава.

По результатам анализа литературного обзора сформулированы цель и задачи исследования.

Во второй главе *«Материалы и методы исследований»* охарактеризованы методы физико-механических и физико-химических испытаний, определения технологических свойств исходных компонентов и получаемых на их основе

композиционных портландцементов с карбонатсодержащими добавками и бетонов на их основе.

В работе применялись физико-химические и физико-механические методы исследования материалов как стандартизированные, так и не являющиеся стандартными, но широко используемые в исследовательских работах.

В процессе проведения исследований изготавливались портландцементы на основе портландцементных клинкеров трех цементных заводов: цементный завод ОАО «Искитимцемент», г. Искитим, Новосибирская область; ООО «Топкинский цементный завод», г. Топки, Кемеровской области, цементный завод ОАО «Цемент», п.Голуха, Алтайский край. Портландцементы изготавливались совместным помолом клинкеров и добавок в лабораторных шаровых мельницах, в процессе промышленных испытаний композиционные портландцементы изготавливались в заводских условиях завода ОАО «Искитимцемент». В качестве добавок при производстве портландцементов использовались доменный гранулированный шлак (г.Новокузнецк), известняк Чернореченского месторождения, доломит Таензинского месторождения Кемеровской области. В качестве регулятора сроков схватывания использовался гипсовый камень Ергачинского месторождения Пермской области, минералогический состав гипсового камня - ангидрит и двухводный гипс.

Для сравнения свойств полученных композиционных портландцементов в качестве контрольного использовался портландцемент с минеральной добавкой доменного гранулированного шлака в количестве 20%.

Выполненное определение активности известняка и доломита по поглощению $\text{Ca}(\text{OH})_2$ из насыщенного раствора извести показало, что в течение 28 суток 1г известняка связывает 36 мг $\text{Ca}(\text{OH})_2$, в то время как 1 г доломита связывает 60 мг $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Определение физико-механических свойств цемента (тонкости помола, удельной поверхности, нормальной густоты, сроков схватывания, водоотделения, равномерности изменения объема при твердении, прочности) проводилось стандартными методами по ГОСТ 310.1-76, ГОСТ 310.3-76, ГОСТ 310.4-81, ГОСТ 310.6-85 «Цементы. Методы испытания», а так же параллельно проводились испытания по ГОСТ 30744-2001 «Цементы. Методы испытаний с использованием полифракционного песка», гармонизированному к европейскому стандарту EN 196.

Химический состав используемых клинкеров и добавок приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Химический состав клинкеров различных производителей

№ пп	Клинкеры	Ппп %	Содержание оксидов, массовая доля в %									КН	п	р
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	CaO _{св}			
1	ОАО«Искитим цемент»	0,31	21,28	5,67	4,72	65,67	1,34	0,34	0,67	0,20	0,15	0,91	2,06	1,20
2	ОАО«Топкинский цемент»	0,42	21,16	5,36	4,00	64,50	1,56	0,36	0,71	0,20	0,52	0,91	2,26	1,34
3	ОАО «Цемент»	0,42	21,48	5,42	4,33	66,08	0,71	0,31	0,58	0,18	0,50	0,92	2,20	1,25

Таблица 2

Химический состав добавок, %

Наименование	ппп	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	TiO ₂	MnO	Na ₂ O	K ₂ O
Доменный гранулированный шлак	0	36,18	13,00	следы	38,40	10,28	0,16	0,92	1,08	----	----
Известняк	43,10	1,24	0,28	0,14	54,52	0,45	0,12	0,02	0,04	0,05	0,07
Доломит	46,26	0,40	следы	0,08	31,59	21,23	0,32	0,06	0,02	0,01	0,01
Гипсовый камень	13,65	3,47	0,32	0,17	35,51	3,13	43,77	---	---	---	---

В третьей главе «Получение, состав и свойства композиционных портландцементов с карбонатсодержащими добавками.» приведены оптимальные составы, полученных в лабораторных условиях, композиционных портландцементов с карбонатсодержащими добавками. Показано, что введение карбонатных добавок в состав композиционного портландцемента в виде комплексной минеральной добавки приводит к изменению основных свойств получаемого вяжущего, таких как гранулометрический состав и удельная поверхность, водопотребность, сроки схватывания, водоотделение, плотность и пористость получаемого цементного камня, его усадка при твердении, прочность, коррозионная стойкость и другие.

Отмечено, что при одинаковых условиях помола использование известняка и доломита в качестве компонентов комплексных минеральных добавок положительно сказывается на размолоспособности и гранулометрическом составе композиционных цементов. Гранулометрический состав исследованных портландцементов приведен в табл.3.

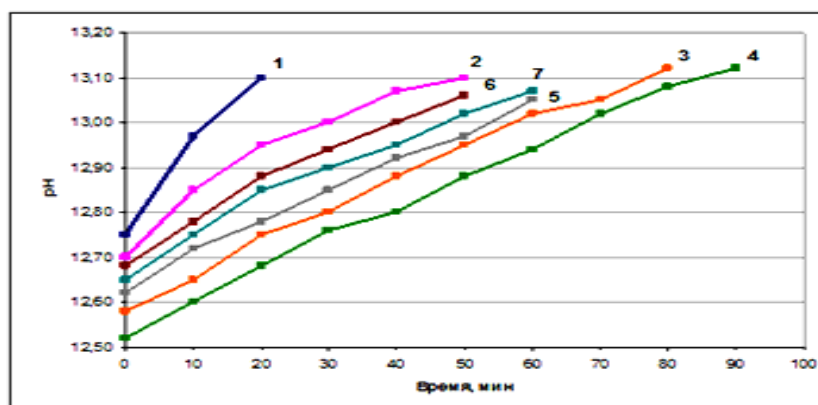
Обе добавки приводят к снижению в составе цемента доли переизмельченной фракции и повышению количества «товарной» фракции.

Таблица 3

Гранулометрический состав портландцементов

Состав цемента	Содержание фракций, %								
	1-5 мкм	5-10 мкм	10-20 мкм	20-30 мкм	30-60 мкм	60-80 мкм	80-100 мкм	100-150 мкм	более 150мкм
100% кл+ 5%гипс	13,3	13,8	16,9	13,3	25,4	5,7	3,6	3,2	1,0
80%кл+20%ДГШ +5% гипс	8,5	8,4	14,3	13,3	30,5	5,7	9,0	5,8	1,7
80%кл+15%ДГШ +5%известняк +5% гипс	11,9	11,0	15,6	13,5	27,3	6,9	4,6	4,3	1,3
80% кл+15%ДГШ +5% доломит + 5% гипс	12,1	11,3	16,5	14,2	27,4	6,2	4,0	3,7	1,1
80%кл+10%ДГШ + 10%доломит + 5% гипс	12,9	11,6	21,9	19,5	26,5	4,7	1,9	1,0	0

Влияние карбонатных добавок на процессы, происходящие на ранней стадии гидратации цемента, оценивалось путем определения изменения во времени показателя рН жидкой фазы цементного теста. Изменение величины рН цементных тест различного состава от момента затворения до начала схватывания показано на рисунке1.



Состав цемента:

- 1 – 100% клинкер;
- 2 – 80% клинкер + 20% ДГШ + 5% гипс;
- 3 – 80% клинкер + 20% известняк;
- 4 – 80% клинкер + 20%;
- 5 – 80% клинкер + 10% ДГШ + 10% доломит;
- 6 – 80% клинкер + 10% ДГШ + 10% доломит + 2,5% гипс;
- 7 – 80% клинкер + 10% ДГШ + 10% известняк + 2,5% гипс.

Рисунок 1. Изменение величины показателя рН цементного теста различного состава

Полученные результаты, показывают, что замедляющее действие на процессы гидратации цемента на ранних стадиях и добавки гипса и карбонатных добавок коррелируется с их влиянием на изменение показателей рН жидкой фазы цементного теста. У карбонатных добавок это влияние выражено сильнее и может быть объяснено способностью карбонатов кальция и магния взаимодействовать в цементном тесте с гидроксидом кальция, что приводит к уменьшению в жидкой фазе концентрации групп OH^- . Все добавки-замедлители приводят к снижению

pH, уменьшению скорости его роста до значений, при которых начинается схватывание.

Зависимость коэффициента водоотделения от вещественного состава портландцементов показана на рис. 2.

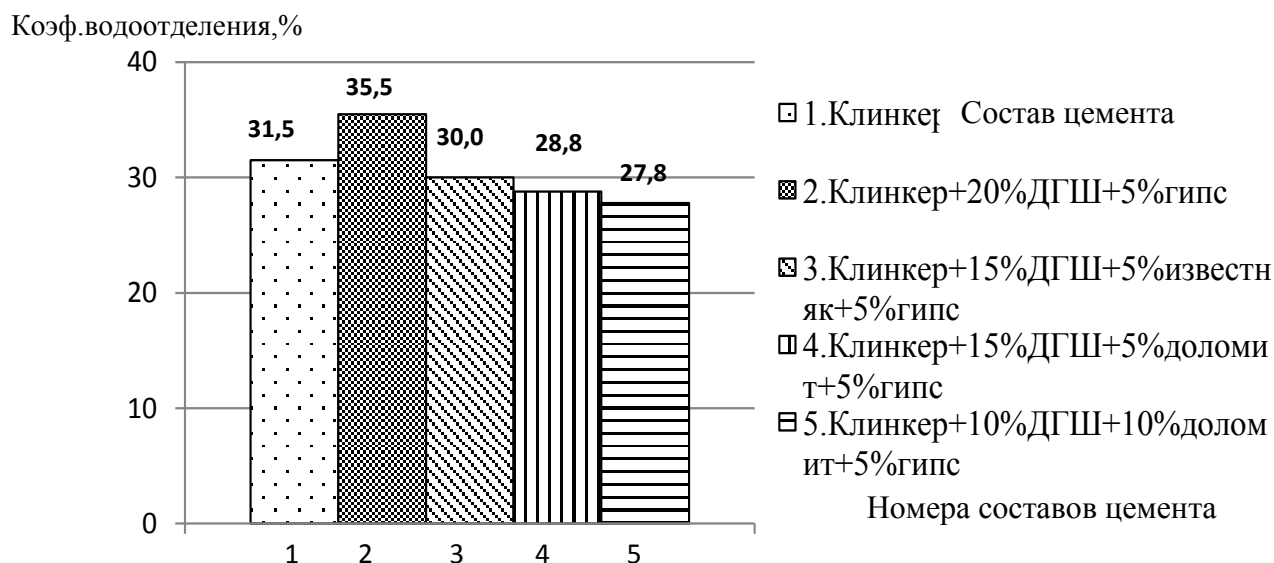


Рисунок 2. Водоотделение портландцементов различного состава.

Из приведенных результатов видно, что замена части шлака в составе комплексной добавки известняком или доломитом обеспечивает более низкий показатель водоотделения по сравнению с контрольным составом (показатель водоотделения снижается на 15 - 22%).

Гидратация композиционных портландцементов с карбонатными добавками сопровождается уменьшением величины контракционного объема на 16-22%, по сравнению с цементом, содержащим 20% доменного гранулированного шлака. Величина контракции цементов различного состава показана на рисунке .3.

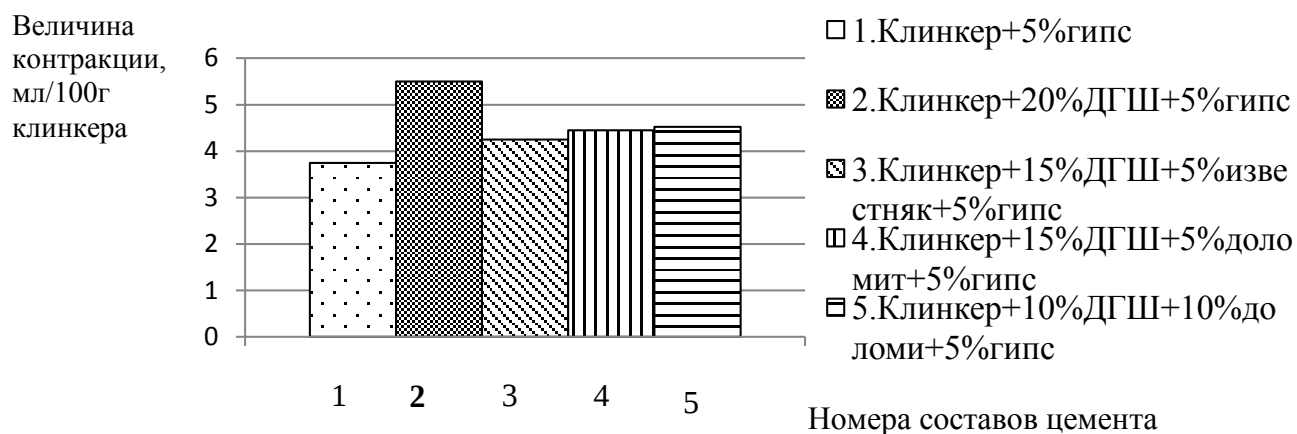


Рисунок 3. Величина контракции цементов различного состава.

Определение прочностных свойств цементного камня выполнено при различных условиях твердения. Результаты совместного влияния комплексных добавок и условий твердения на прочностные свойства композиционных портландцементов приведены в табл.4. Определение выполнено на образцах-кубах с размером ребра 2см.

Таблица 4

Прочностные свойства цементного камня из композиционного портландцемента

Состав портландцементов	Предел прочности при сжатии, МПа						
	Нормальные условия, сут.				Про пари вание	Про пари вание +27 сут.	Запа рива ние
	3	7	14	28			
1	2	3	4	5	6	7	8
<u>Клинкер ОАО «Искитимцемент»:</u>							
Кл + 20% ДГШ+5% гипс (контр.)	42,1		-	80,6	61,4	77,0	83,1
Кл+15%ДГШ+5%доломит+5%гипс	43,7		-	81,4	57,5	79,6	90,0
Кл+10%ДГШ+10%доломит+5% гипс	32,7		-	78,4	54,3	77,3	81,2
Кл +20% доломит +5% гипс	31,7		-	73,3	45,1	75,4	80,7
<u>Клинкер ОАО «Топкинский цемент»:</u>							
Кл + 20% ДГШ+5% гипс	40,9	66,6	-	79,4	57,3	69,8	77,2
Кл +15% ДГШ+5% доломит+5%гипс	46,4	72,9	-	85,1	51,8	76,1	84,2
Кл +10%ДГШ+10%доломит+5%гипс	42,3	71,0	78,6	78,5	53,3	72,8	83,2
Кл +20% доломит +5% гипс	34,5	60,8	67,6	72,4	48,8	65,4	74,2
<u>Клинкер ОАО «Цемент»:</u>							
Кл + 20% ДГШ+5% гипс	39,2	66,5	-	83,2	58,2	73,4	91,0
Кл +10%ДГШ+10%доломит+5%гипс	37,8	64,8	79,5	81,0	56,1	73,0	87,1
Кл +20% доломит +5% гипс	33,4	61,3	68,4	80,1	52,4	69,4	79,5

Частичная замена доменного гранулированного шлака доломитом приводит к некоторому ускорению набора прочности в ранние сроки и повышению прочности в 28суточном возрасте при твердении в нормальных условиях. Для образцов, изготовленных на всех видах клинкеров, при введении в состав добавки любого количества доломита снижается прочность после пропаривания на 6-11%, по сравнению с прочностью образцов, изготовленных из цементов, содержащих в качестве минеральной добавки 20% доменного гранулированного шлака. Однако в течение последующих 27суток хранения образцов на воздухе наблюдается добор прочности. Для композиционных цементов всех составов характерна высокая прочность при твердении в автоклавных условиях.

На основе портландцементного клинкера ОАО «Искитимцемент» были изготовлены композиционные портландцементы не только с различным

количеством карбонатных добавок (известняка и доломита), но и с различным количеством добавки гипса. Показатели их прочности определялись по ГОСТ10178-85 и по ГОСТ31108-2003 и приведены в таблице 5.

Таблица 5

Показатели прочности композиционных портландцементов на основе клинкера ОАО «Искитимцемент», определенные по ГОСТ 10178-85(числитель) и 31108-2003(знаменатель), МПа.

№ п/п	Вид и количество добавок	Пределы прочности при изгибе, МПа		Пределы прочности при сжатии, МПа		Пределы прочности при пропаривании (8час.)	
		Норм. условия, сутки				R _{изг}	R _{сж}
		2	28	2	28		
1	2	3	4	5	6	7	8
1	20%ДГШ,5% гипс	4,1/2,9	6,8/7,4	19,6/13,6	47,0/48,5	4,6/-	29,1/-
2	15%ДГШ,5% известняк,5% гипс	3,9/3,0	6,8/6,7	17,9/11,8	44,5/40,6	4,5/-	26,8/-
3	15%ДГШ,5% доломит,5 % гипс	4,1/2,9	6,7/6,8	17,4/11,4	43,4/44,6	4,4/-	26,1/-
4	10%ДГШ,10% известняк,5% гипс	4,0/2,8	6,6/6,4	18,3/13,3	41,8/40,7	4,1/-	24,1/-
5	10%ДГШ,10% доломит,5 % гипс	3,8/2,9	6,6/6,6	18,8/13,3	45,3/41,5	4,1/-	24,0/-
6	15%ДГШ,5% известняк,2,5% гипс	3,8/1,9	6,6/6,8	15,7/8,0	42,2/40,7	3,9/-	22,6/-
7	15%ДГШ, 5% доломит,2,5 % гипс	3,9/1,9	6,7/6,7	15,3/8,7	43,3/39,8	3,8/-	21,4/-
8	10%ДГШ,10% известняк,2,5% гипс	3,9/1,7	6,6/6,8	16,3/7,5	40,4/41,3	3,6/-	19,9/-
9	10%ДГШ,10% доломит,2,5 % гипс	3,9/2,8	6,6/6,8	16,3/9,2	41,2/43,0	3,7/-	20,6/-
10	5%ДГШ, 15% известняк,2,5% гипс	3,8/1,9	6,3/5,8	15,5/7,8	37,2/35,9	3,6/-	19,5/-
11	5%ДГШ, 15% доломит,2,5 % гипс	3,8/2,3	6,4/6,5	15,8/9,6	39,3/40,1	3,6/-	19,2/-

Из приведенных результатов видно, что при твердении в нормальных условиях у композиционных портландцементов с карбонатсодержащими добавками, содержащих 5% гипса, пределы прочности при изгибе и сжатии в возрасте 2 и 28 сут. находятся на уровне прочности контрольного состава. Заметное снижение прочности наблюдается у цементов с пониженным содержанием гипса.

Уменьшение содержания гипса в композиционных портландцементов с карбонатными добавками приводит к значительному снижению прочности после пропаривания. Предел прочности при сжатии сразу после пропаривания на 20-30% ниже, чем у контрольного состава.

Результаты определения характера развития усадочных деформаций для портландцементов с минеральными добавками различного состава (рис. 4) показали, что частичная замена доменного гранулированного шлака карбонатной добавкой (доломит) способствует значительному снижению их величины при твердении портландцемента.

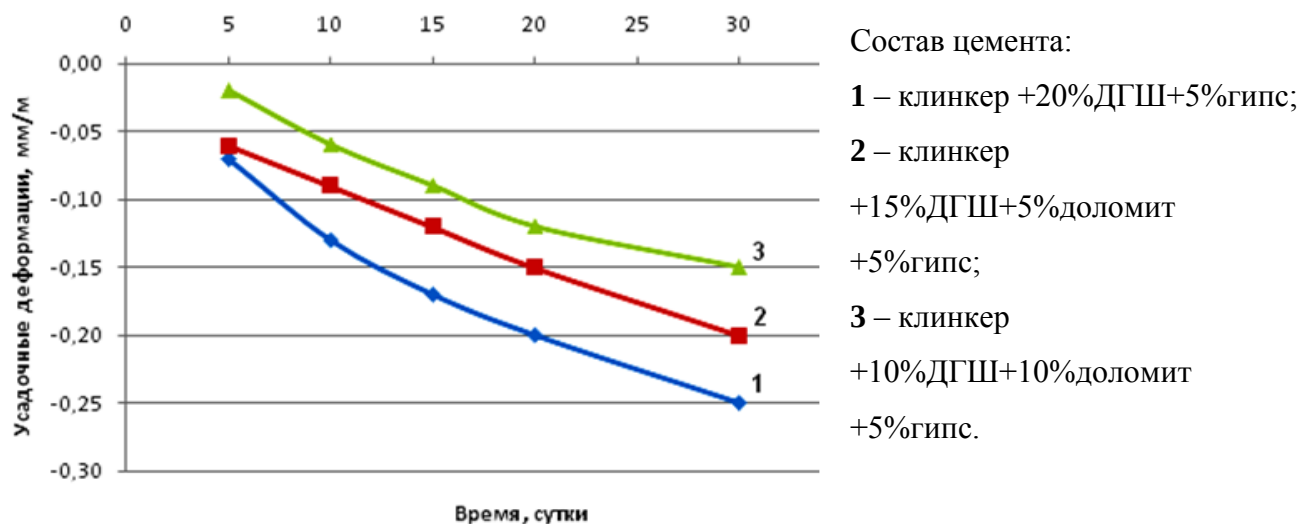


Рисунок 4. Усадочные деформации при твердении композиционных портландцементов.

Определение пористости цементного камня из экспериментальных портландцементов выполнено с применением метода ртутной порометрии на порозиметре Auto Pore IV, управляемом персональным компьютером.

Изменения характеристик пористости цементного камня при изменении состава минеральных добавок показано в табл. 6.

Таблица 6

Характеристики пористости цементного камня

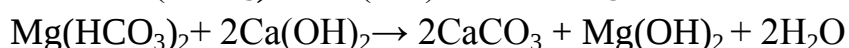
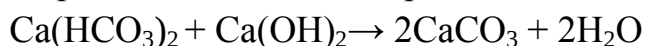
Состав композиционного портландцемента	Масса образца, г	Суммарн. объем пор, мл/г	Суммарн. пористость, %	Удельная поверхность пор, м ² /г	Средний диаметр пор, нм
80%кл+20%ДГШ+5% гипс	16,55	0,1168	22,5	13,292	35,1
80%кл+15%ДГШ+5% доломит+5% гипс	17,10	0,1003	21,4	9,970	40,3
80%кл+10%ДГШ+10%доломит+5% гипс	16,18	0,0893	18,2	7,564	47,2

Из приведенных данных видно, что у цементного камня, изготовленного из композиционного цемента с доломитом, снижается суммарная пористость на 19%, а удельная поверхность пор снизилась на 43%.

В четвертой главе «Особенности состава продуктов гидратации портландцементов с карбонатными добавками и их влияние на коррозионную стойкость цементного камня» приведены результаты изучения состава новообразований, возникающих при гидратации композиционных портландцементов с карбонатными добавками.

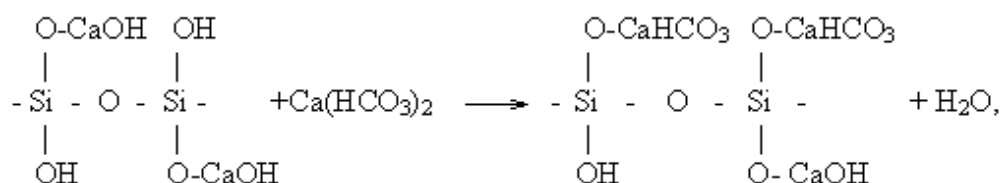
Следует отметить, что в цементном камне из композиционного портландцемента содержится меньшее количество $\text{Ca}(\text{OH})_2$ свободного по сравнению с цементным камнем, полученным из портландцемента контрольного состава.

Взаимодействие известняка и доломита с водой приводит к образованию гидрокарбонатов кальция и магния $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, способных взаимодействовать с гидроксидом кальция по реакциям:



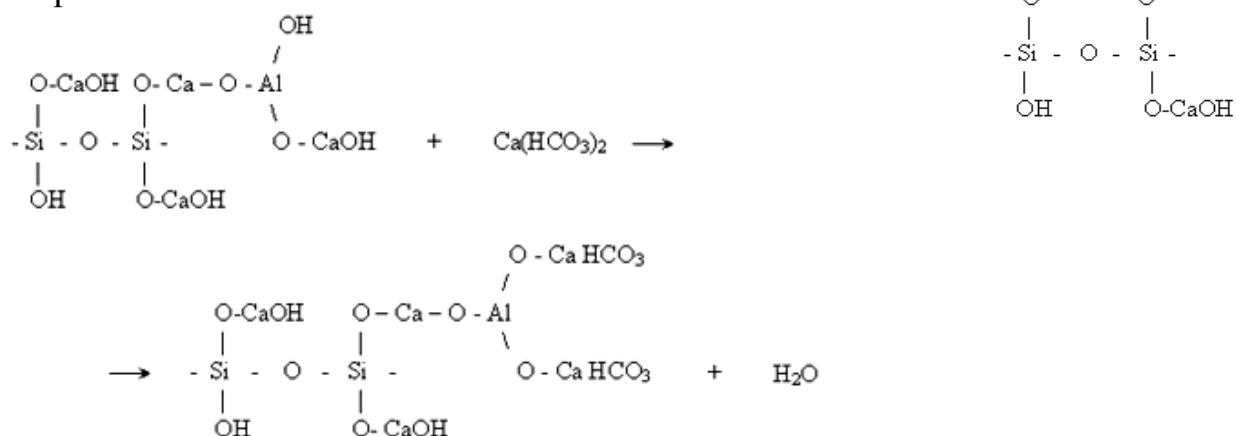
Отличительной особенностью состава продуктов, образующихся при взаимодействии доломита с гидроксидом кальция является образование дополнительной фазы в виде гидроксида магния.

Взаимодействие продуктов гидратации силикатов, составляющих C-S-H фазу, с карбонатами может происходить по следующей схеме:

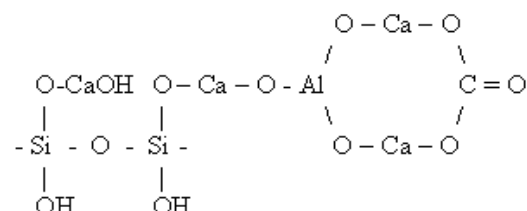


С течением времени или при повышении температуры может происходить разложение гидрокарбонатных групп с выделением CO_2 и H_2O и образование гидрокарбосиликатного фрагмента.

Если C-S-H фаза содержит в своем составе алюминий, то параллельное взаимодействие с гидрокарбонатом кальция может протекать по схеме:



После разложения гидрокарбонатных анионов алюминийсодержащий гидросиликат кальция может иметь состав:



Кроме указанных соединений при взаимодействии с карбонатными добавками $\text{Ca}(\text{OH})_2$ возможно образование новой фазы в виде минерала дефернита - $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и его магниального аналога $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

На рис.5 и 6 показаны дериватограммы гидратированных портландцементов различного состава.

На кривой ДТА продуктов гидратации цемента контрольного состава имеются три эндотермических эффекта, два слившихся эндотермических эффекта при температуре 116 и 136°C и эндотермический эффект при 487°C. Эндотермический эффект при 116°C может соответствовать удалению химически связанной воды из состава гидросиликатной фазы, эндотермический эффект при 136°C – удалению части воды из этtringита. Эндотермический эффект при 487°C соответствует разложению свободного гидроксида кальция.

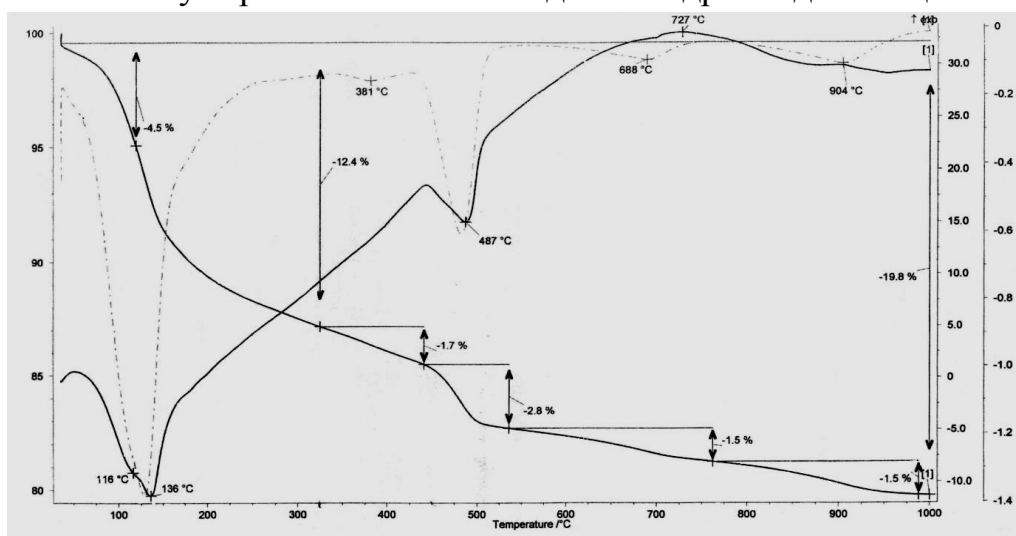


Рисунок 5. Дериватограмма продуктов гидратации цемента состава: клинкер + 20% ДГШ+ 5%гипс.

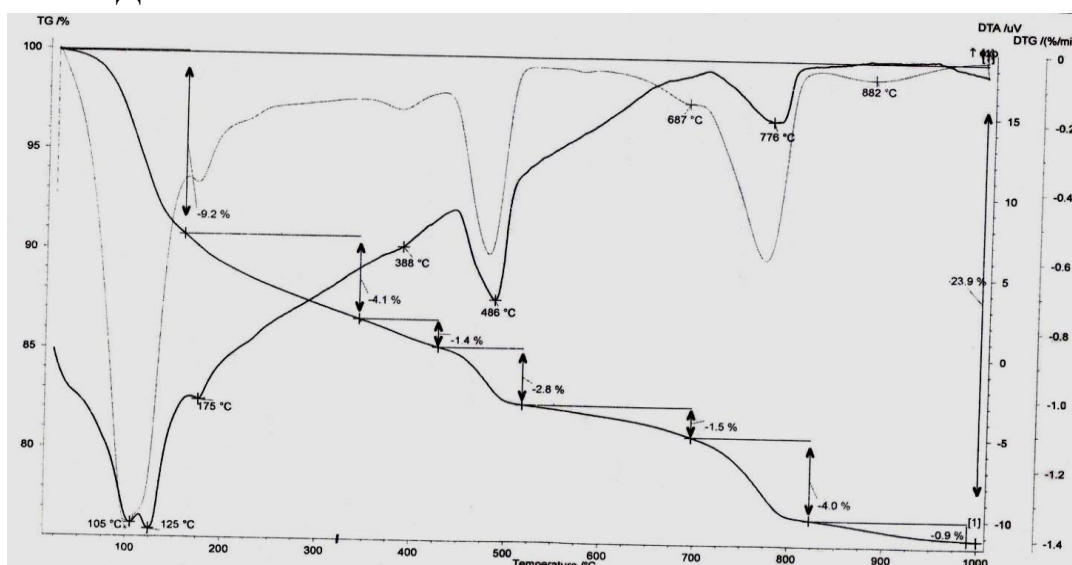


Рисунок 6. Дериватограмма продуктов гидратации цемента состава: клинкер+ 10 % ДГШ +10 % доломит +5%гипс.

На кривой ДТА продуктов гидратации композиционного портландцемента с добавкой доломита (рис.6) четко выделились в области низких температур два самостоятельных эндотермических эффекта, при 105 и 125°C. Можно считать, что эндозэффект при 105°C соответствует разложению гидрокарбоната кальция и гидрокарбонатных групп, входящих в состав других гидратных фаз. Эндотермический эффект при 125°C может соответствовать удалению воды из гидросиликатов различного состава.

В продуктах гидратации этого цемента, вероятно, уменьшилось количество этtringита, так как при температуре 175°C появился эндотермический эффект, характерный для гидрокарбоалюмината кальция $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

На рентгенограмме гидратированного портландцемента контрольного состава основные дифракционные максимумы принадлежат остаткам негидратированного алита $(3,03; 2,77; 2,60) \times 10^{-10}$ м. Из образовавшихся продуктов гидратации идентифицируется только гидроксид кальция $(4,90; 2,63; 1,93) \times 10^{-10}$ м. На рентгенограмме гидратированного композиционного портландцемента с карбонатной добавкой дополнительно присутствует слабая линия гидрокарбоалюмината кальция $(7,60) \times 10^{-10}$ м и слабые дифракционные максимумы доломита $(2,88; 2,19; 1,79) \times 10^{-10}$ м.

Изучение влияния карбонатных добавок на стойкость цементного камня к различным видам химической коррозии показало, что их введение приводит к повышению стойкости к трем основным видам коррозии. Из результатов приведенных в табл.5 видно, что цементный камень, полученный при гидратации портландцементов с карбонатными добавками обладает повышенной стойкостью против коррозии выщелачивания

Таблица 5

Показатели коррозии выщелачивания.

Состав портландцемента	Выщелачивание в дистил. воде, мг/л	Выщелачивание в растворе $\text{CO}_2(0,5\%)$, мг/л
80%клинкер+20%ДГШ+5%гипс	1097 (1370)	785 (981)
80%клинкера+10%ДГШ+10%известняка+5%гипс	830 (1038)	605 (756)
80%клинкер+10%ДГШ+10%доломит+5%гипс	694 (868)	516 (645)

Примечание: значения в скобках даны в расчете на долю клинкера.

Карбонизационная стойкость продуктов твердения различного состава определялась по методу, разработанному на кафедре строительных материалов АлГТУ и оценивалась массой CO_2 в миллиграммах, поглощаемого продуктами гидратации 1г клинкера при принудительной карбонизации. Цементный камень из портландцемента, содержащего 20% доменного гранулированного шлака, характеризуется поглощением 245мг CO_2 на 1г клинкера, а цементный камень из

композиционного портландцемента, содержащего комплексную добавку из 10% шлака и 10% доломита, поглощает при карбонизации 165мг CO_2 на 1г клинкера.

Определение сульфатостойкости, выполненное по методу Скрамтаева показало, что при использовании комплексных минеральных добавок, состоящих из доменного гранулированного шлака и доломита, в два раза и более возрастает количество циклов испытаний до разрушения.

В пятой главе «Получение композиционных портландцементов с комплексной карбонатсодержащей добавкой в промышленных условиях и бетонов на их основе» приведены результаты лабораторных и промышленных испытаний опытной партии цемента, выпущенной на ОАО «Искитимцемент». Технологическая схема помола композиционного портландцемента с карбонатсодержащей добавкой показана на рис.7.

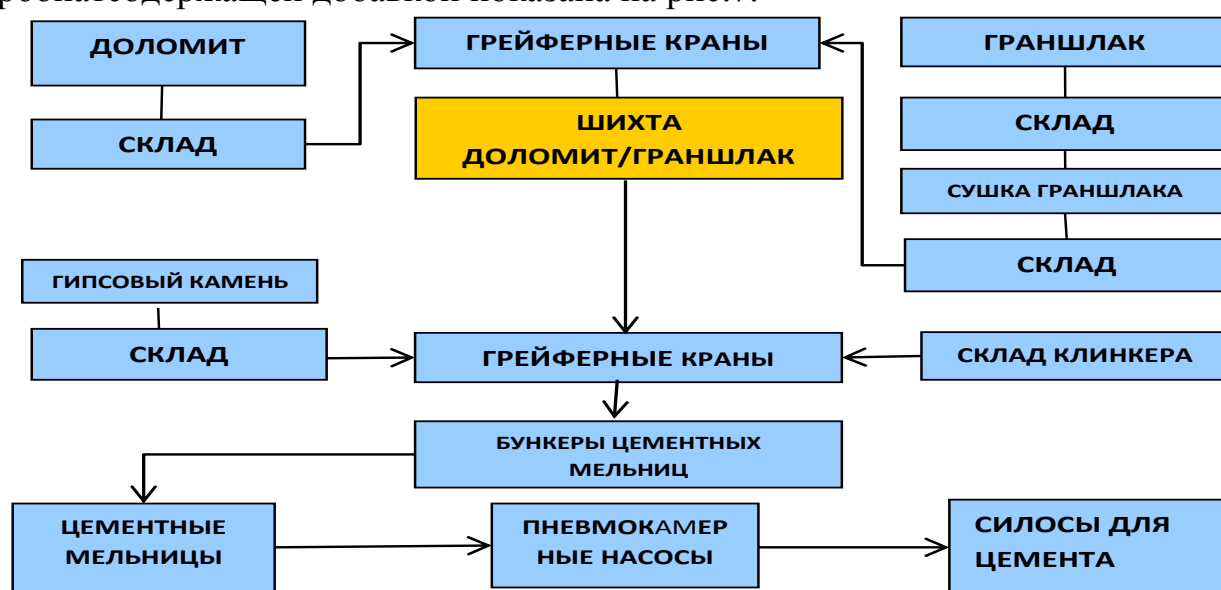


Рисунок 7. Технологическая схема помола композиционного портландцемента с комплексной минеральной добавкой (доменный гранулированный шлак – доломит, в соотношении 1:1).

С использованием полученных композиционных портландцементов были изготовлены бетонные смеси для стеновых панелей на ОАО «Линевский домостроительный комбинат». Состав бетонных смесей и прочностные свойства бетонов приведены в табл.7.

Тяжелые бетоны, полученные на основе композиционного портландцемента с 20% комплексной минеральной добавки оптимального состава (10%ДГШ+10%доломит), обладают высокой прочностью, характеризуются пониженным водопоглощением, высокой водонепроницаемостью и морозостойкостью.

Таблица 7

Состав бетонных смесей и свойства бетонов

№ пп	Состав бетонной смеси	ρ, кг/м ³	Предел прочности при сжатии, МПа			Водопоглощение,%				Класс бетона
			Н.у. 14сут.	Н.у. 28сут.	Пос ле ТВО	Нормальные условия, 28 сут.		Пропаривание при температуре 85°С		
						Wмасс	Wобъем	Wмасс	Wобъем	
1	Портландцемент с 20%ДГШ -341кг Песок -701кг Щебень кварцита -1200кг Вода - 175л	2,25	9,8	13,2	7,3	3,35	6,47	4,49	6,86	B12,5
2	Портландцемент с комплексной мин.добавкой (10% ДГШ+10% доломита) -341кг Песок -704кг Щебень кварцита -1201кг Вода - 171л	2,32	15,4	16,8	5,8	2,72	5,65	3,26	5,71	B15

Выводы

1. Использование минеральных добавок в виде известняка и доломита в качестве составляющих комплексных добавок при производстве композиционных портландцементов показало, что при введении указанных добавок значительно меняются свойства цементов. Наилучшие результаты достигаются при использовании комплексной минеральной добавки, состоящей из доменного гранулированного шлака и доломита в соотношении 1:1.
2. Получаемые композиционные портландцементы характеризуются оптимальным гранулометрическим составом. Цементное тесто, изготовленное из таких портландцементов, характеризуется пониженным коэффициентом водоотделения, твердение цемента сопровождается некоторым снижением контракционного объема, по сравнению с портландцементами, содержащими 20%минеральных добавок в виде доменного гранулированного шлака.
3. Карбонатные добавки оказывают замедляющее действие на процессы схватывания, которое хорошо коррелируется с их влиянием на изменение показателя pH жидкой фазы цементного теста. При твердении композиционного

портландцемента с карбонатными добавками в нормальных условиях получается цементный камень, характеризующийся меньшей пористостью.

4. Определение активности известняка и доломита по поглощению $\text{Ca}(\text{OH})_2$ из его насыщенного раствора показало, что в течение 28 суток 1г известняка связывает 36мг $\text{Ca}(\text{OH})_2$, в то время как 1г доломита связывает 60 мг $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (в пересчете на CaO). При обменном взаимодействии доломита с портландитом, в качестве одного из продуктов реакции образуется гидроксид магния. Определение количества свободного гидроксида кальция в цементном камне, изготовленном из портландцемента с карбонатными добавками, показало значительное уменьшение его содержания по сравнению с цементным камнем, изготовленным из портландцемента с добавкой 20% доменного гранулированного шлака.

5. Характеризуя влияние добавок известняка и доломита на прочность композиционных портландцементов необходимо отметить, что более выраженное позитивное влияние оказывают добавки доломита.

Выбирая условия и режимы твердения для строительных материалов, изготовленных с применением портландцементов с карбонатными добавками, необходимо учитывать, что наиболее благоприятные результаты достигаются при твердении в нормальных условиях. При твердении в условиях пропаривания прочность после окончания процесса может составлять менее 70% марочной прочности, хотя к возрасту 28 суток наблюдается добор прочности до соответствующей марки.

6. Большое влияние на показатели прочности композиционных портландцементов с карбонатными добавками оказывает количество вводимого в их состав двуводного гипса. При значительном уменьшении его содержания, несмотря на соблюдающиеся требования стандартов по срокам схватывания, незначительно снижается прочность цементного камня при сжатии как при твердении в нормальных условиях, так и в условиях пропаривания.

7. При гидратации клинкерных минералов в присутствии карбонатных добавок показана вероятность образования минерала дефернита, гидрокарбоалюмината кальция и его твердых растворов, гидрокарбосиликатов кальция, возникающих на основе гидросиликатов, являющихся составной частью C-S-H фазы, а также возможность внедрения гидрокарбонатных фрагментов в состав продуктов гидратации алюминийсодержащей C-S-H фазы. Показано, что в начальный период гидратации гидрокарбонатные фрагменты могут быть представлены группами CaHCO_3^+ , с течением длительного времени или при повышении температуры способными превратиться в карбонатную группу.

8. При изучении состава продуктов гидратации композиционных портландцементов при помощи дифференциально-термического, термогравиметрического и рентгенографического методов анализа установлено,

что на дериватограмме их продуктов гидратации исчезает эндотермический эффект при температуре 136-140°C, характеризующий этtringитовую фазу в цементном камне контрольного состава. При температуре 175°C появляется эндотермический эффект гидрокарбоалюмината кальция. На рентгенограммах исследованных проб цементного камня основные дифракционные максимумы принадлежат остаткам не гидратированного алита. Из образовавшихся продуктов гидратации идентифицируется только гидроксид кальция и дополнительно присутствуют слабые дифракционные максимумы гидрокарбоалюмината кальция и доломита.

9. Изучение влияния карбонатных добавок в составе портландцемента на стойкость цементного камня к химической коррозии показало, что в их присутствии повышается стойкость против трех основных видов коррозионного воздействия: коррозии выщелачивания, углекислотной и сульфатной коррозии.

10. Лабораторные и промышленные испытания на ОАО «Искитимцемент» по выпуску опытной партии цемента, а затем использование полученного цемента при изготовлении стеновых панелей на ОАО «Линевский домостроительный комбинат» подтвердили возможность получения бетонов высокой прочности с пониженным водопоглощением, повышенной водонепроницаемостью и морозостойкостью.

11. Экономический эффект от использования доломита в качестве карбонатной добавки в составе комплексной добавки в цемент (доменный гранулированный шлак – доломит) составит 71 млн.рублей в год при выпуске 1 млн.т. цемента с комплексной добавкой. Техничко-экономические расчеты показали эффективность использования композиционных вяжущих при производстве бетона. При этом снижается себестоимость производства 1 м³ ж/б изделий за счет снижения затрат на цемент, условно-годовая экономия составит около 14,5 млн.рублей при производстве 1млн.м³/год.

12. На основании результатов исследований можно рекомендовать в стандарте на портландцемент ГОСТ 31108-2003 внесение дополнений о использовании в качестве карбонатной добавки доломита, наряду с известняком, при производстве ЦЕМШ/А-К 32,5Б. Наличие нормативной документации позволит цементным заводам полнее использовать местное сырье с заменой части привозного гранулированного шлака и повысить эффективность производства.

Список основных публикаций по теме диссертации

Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Малова Е.Ю. Определение минералогического состава клинкеров комбинированным методом анализа / Е.Ю.Малова, В.К.Козлова, А.М.Манюха, А.В.Вольф, Е.В.Мануйлов // Ползуновский вестник – 2011. – №1. – С.79-83.

2. Малова Е.Ю. Анализ состава и свойств клинкеров различных производителей / В.К.Козлова, А.М.Мануха, А.В.Вольф, Е.Ю.Малова, Е.В.Мануйлов // Ползуновский вестник – 2011. – №1. – С.83-87.
3. Малова Е.Ю. Влияние модифицирующих добавок на объемные изменения бетона при твердении и службе / В.К.Козлова, А.А.Лихошерстов, Е.Ю.Малова, А.В.Вольф // Ползуновский вестник – 2012. – №1/2. – С.77-79.
4. Малова Е.Ю. Влияние карбонатсодержащих добавок на свойства композиционных цементов / В.К.Козлова, Е.Ю.Малова, А.М.Мануха, А.А.Лихошерстов, Е.В.Мануйлов // Цемент и его применение – 2012. – №3. – С.53-57.
5. Малова Е.Ю. Потенциометрический метод определения эффективности добавок, замедляющих схватывание цементов / В.К.Козлова, В.Г.Григорьев, А.М.Мануха, Е.Ю.Малова // Ползуновский вестник – 2012. – №1/2. – С.69-72.
6. Малова Е.Ю. Сравнительные результаты определения фазового состава и микроструктуры клинкеров современными методами физико-химического анализа / В.К.Козлова, В.Г.Григорьев, Е.Ю.Малова, Е.В.Божок, Е.В.Мануйлов // Цемент и его применение – 2013. – №3. – С.34-38.
7. Малова Е.Ю. Влияние количества гипса и условий твердения на прочность композиционных портландцементов с карбонатсодержащими добавками / В.К.Козлова, А.М.Соколов, А.М.Мануха, Е.Ю.Малова, Е.В.Божок // Цемент и его применение – 2014. – №2. – С.104-107.
8. Малова Е.Ю. Особенности состава продуктов гидратации композиционных портландцементов с карбонатсодержащими добавками / В.К.Козлова, А.М.Мануха, Е.Ю.Малова, В.П.Скакун, Е.В.Божок // Цемент и его применение – 2014. – №4. – С.102-105.
9. Малова Е.Ю. Состояние и перспективы развития производства многокомпонентных малоклинкерных вяжущих веществ / В.К.Козлова, А.М.Мануха, Е.Ю.Малова, Е.В.Шкробко, В.В.Коньшин, А.В.Марушкин // Ползуновский вестник – 2014. – №1. – С.72-75.

Статьи в других изданиях:

1. Малова Е.Ю. Пути повышения коррозионной стойкости бетонов по отношению к сульфатной и карбонатной коррозии / В.К.Козлова, А.А.Лихошерстов, А.А.Вольф, Е.Ю.Малова // Сборник материалов ВНТК Актуальные проблемы строительства, экологии и энергосбережения в условиях Западной Сибири. Тюмень. – 2011 – С.27.