

На правах рукописи

РГБ ОД

2 0 АЗГ 200

НАУМОВА НАДЕЖДА АНАТОЛЬЕВНА

**ЦЕМЕНТОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ  
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ  
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ**

Специальность 020016 – Химия композиционных материалов

*Надф-*

**АВТОРЕФЕРАТ**

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

Саратов 2000

Работа выполнена в Саратовском государственном техническом университете

Научные руководители: кандидат технических наук, профессор  
А.Т. Дворядкин

доктор технических наук, профессор  
С. Е. Артеменко

Научный консультант: кандидат технических наук, доцент  
А. А. Землянский

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор  
Ю.Г. Иващенко

кандидат химических наук  
В. А. Решетов

Ведущая организация: Государственное унитарное предприятие  
«Саратовское НИИ полимеров»

Защита состоится « 7 » июля 2000 года в 13<sup>00</sup> часов в ауд. 237 на заседании диссертационного совета Д 063.58.07 Саратовского государственного технического университета по адресу: 413100, Саратовская обл., г. Энгельс, пл. Свободы, 17.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке университета (410054, г. Саратов, ул. Политехническая, 77)

Автореферат разослан « 6 » июня 2000 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



В.В. Ефанова

H626.102.36, 0

## Общая характеристика работы

### Актуальность проблемы

Проблема создания малоэнергоемких строительных материалов с заданными свойствами на основе цементосберегающей технологии является одной из важнейших задач современного строительного материаловедения.

Вопросы экономного использования цемента в бетоне и изделиях из него требуют разработки композиционных материалов на основе смешанных вяжущих и совершенствования технологических приемов, обеспечивающих требуемые эксплуатационные свойства композитов.

Разработка комплексных технологических приемов, позволяющих модифицировать структуру цементной матрицы в бетоне на основе применения смешанных вяжущих, техногенных отходов промышленности (сланцевая зола, фосфогипс), химических добавок и термомеханических воздействий, позволяет получить разогретые бетонные смеси повышенной жизнеспособности без увеличения количества воды затворения, уменьшить расход цемента, улучшить основные свойства композитов (прочность, водо- и морозостойкость) и снизить экологическую напряженность.

В связи с этим научно-техническое обоснование методов совершенствования технологии получения строительных композитов, экспериментальная проверка их эффективности и апробирование в производственных условиях являются актуальной проблемой.

Цель работы заключалась в исследовании и разработке цементосберегающей технологии строительных композитов путем физических и химических методов модификаций, замене части цемента техногенными отходами промышленности (сланцевая зола, фосфогипс).

Для достижения поставленной цели требовалось решить следующие задачи:

- разработать методы модификации строительных композиционных материалов с целью направленного регулирования их свойств;
- изучить механизм взаимодействия компонентов композиции бесцементной или малоцементной технологии;
- установить закономерности формирования структуры и свойств строительных композитов на основе различных вяжущих при введении модифицирующих добавок;
- провести оптимизацию состава и технологических режимов формирования изделий;
- апробировать разработанные композиты в производстве различных строительных изделий и определить их технико-экономическую эффективность.

**Научная новизна работы** заключается в следующем:

- впервые теоретически обоснована и экспериментально подтверждена эффективность термомеханической активации бетонных смесей путем паронъектирования (подтверждено А.С.) на основе малоцементных смешанных вяжущих, содержащих тонкодисперсные техногенные отходы (сланцевую золу, фосфогипс);

- установлено влияние паронъектирования, совместного помола и других основных технологических факторов на свойства бетона, за счет рационального применения температурных и механических воздействий, химических добавок, замены части цемента тонкодисперсными техногенными отходами промышленности;

- разработан состав комплексной химической добавки полифункционального действия, включающий в себя тонкомолотый силикат натрия и эфиры уксусной кислоты, применение которой обеспечивает длительную жизнеспособность разогретых бетонных смесей и улучшение основных эксплуатационных свойств бетона;

- получены зависимости, устанавливающие взаимосвязь состава комплексной химической добавки и продолжительности: разогрева цементно-песчаной смеси с ее начальной подвижностью и прочностью бетона различного возраста.

**Практическая значимость работы**

Разработаны эффективные строительные малоцементные композиционные материалы с использованием техногенных отходов. Определены химические добавки полифункционального действия, их оптимальные дозировки, оптимизированы составы строительных композитов и технологические параметры получения изделий из них. Доказана эффективность разработанной технологии с ускорением процессов твердения, сокращением тепло- и энергозатрат, экономии цемента при одновременном повышении качества изделий.

Результаты проведенных исследований использованы при выпуске опытно-промышленной партии стеновых блоков на Балаковском заводе ЖБИ, которые положительно характеризуются в эксплуатационных условиях.

Диссертационная работа выполнялась в соответствии с госбюджетной темой «Создание композиционных материалов с заданными свойствами строительного назначения», раздел «Создание композиционных материалов на основе минеральных вяжущих, полученных из местного сырья и отходов промышленного производства».

**Апробация результатов работы**

Результаты работы доложены на Международных и Всероссийских конференциях: «Утилизация отходов в производстве строительных материалов» (Пенза, 1992), «Экологические аспекты технологии производства

строительных материалов» (Пенза, 1992), «Академические чтения РААСН» (Самара, 1995), «Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология» (Саратов, 1998), «Современные технологии в образовании и науке» (Саратов, 1999), «Региональные особенности развития машино- и приборостроения, проблемы и опыт подготовки кадров» (Балаково, 2000).

### Публикации

По материалам диссертации опубликовано 7 статей, 7 тезисов докладов, получено авторское свидетельство.

### Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, выводов, библиографии, изложена на 137 страницах машинописного текста, включая рисунки, таблицы, приложения.

### Содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследований, отражены научная новизна и практическая значимость работы.

В литературном обзоре дан анализ отечественных и зарубежных работ, который свидетельствует, что значительный резерв ускорения процессов твердения, сокращения длительности и понижения температуры тепловой обработки, экономии цемента при одновременном повышении качества изделий связан с использованием предварительно разогретых бетонных смесей, применением химических добавок и тонкодисперсных техногенных отходов промышленности, а также совершенствованием процессов приготовления бетонной смеси.

Термическая активация бетонной смеси обеспечивает существенное ускорение твердения бетона и повышение качества изделий из них. Однако подобные смеси независимо от способа их получения характеризуются быстрой потерей подвижности, загустеванием и ухудшением удобоукладываемости, что осложняет нормальный ритм технологического процесса и предопределяет необходимость специальных мер.

Кроме того по различным литературным данным известно, что термическая активация с точки зрения обеспечения повышенной ранней прочности без существенной потери ее в более позднем возрасте наиболее эффективна для низкоалюминатных цементов и смешанных вяжущих (цементно-зольных). Однако единое мнение относительно оптимальной температуры разогрева бетонной смеси и конечной прочности бетона на основе этих вяжущих пока не установлено.

### Объекты и методы исследования

Во второй главе приводятся характеристики используемых материалов, методы исследования, математический анализ экспериментальных данных.

Исследования проводились с применением комплекса современных, взаимодополняющих методов: термогравиметрического и рентгеноструктурного анализов, электронной микроскопии, стандартных методов испытаний физико-механических и эксплуатационных свойств.

При выполнении исследований использовались местные материалы: портландцемент марки М-300 (Ц) химического состава:  $\text{SiO}_2$  - 21,9,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 5,7,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 3,2,  $\text{CaO}$  - 56,4,  $\text{MgO}$  - 4,1,  $\text{SO}_3$  - 4,3, п.п.п. (потери при прокаливании) - 2,1; расчетно-минералогический состав клинкера:  $\text{C}_3\text{S}$  - 64,5,  $\text{C}_2\text{S}$  - 13,5,  $\text{C}_3\text{A}_4$ ,  $\text{C}_4\text{AF}$  - 15; сланцевая зола Сызранской ТЭЦ (З), химический состав которой (мас. %):  $\text{SiO}_2$  - 40,7;  $\text{CaO}$  - 23,8;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 11,7;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 3,3;  $\text{MgO}$  - 3,7;  $\text{SO}_3$  - 6,0; п.п.п. - 0,95; силикат-глыба с составом ( $\text{SiO}_2$  - 74,3;  $\text{Na}_2\text{O}$  - 24,8;  $\text{CaO}$  - 0,50;  $\text{SO}_3$  - 0,28;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 0,19;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 0,11;  $\text{MgO}$  - 0,03;  $\text{TiO}_2$  - 0,03), опока Вольского месторождения с составом (мас. %):  $\text{SiO}_2$  - 77,4;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 10,1;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 3,5;  $\text{MgO}$  - 1,1;  $\text{SO}_3$  - 0,9; п.п.п. - 4,5; модифицирующая добавка - эфиры уксусной кислоты (метилацетат, этилацетат); фосфогипс (ФГ): Балаковского ОАО «Иргиз», масс. %:  $\text{SiO}_2$  - 3,69;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 0,73;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 0,56;  $\text{CaO}$  - 37,09;  $\text{MgO}$  - 0,79;  $\text{SO}_3$  - 44,84; ППП - 7,7;  $\text{P}_2\text{O}_5$  - 0,64.

### Основное содержание экспериментальной части

#### Глава 3. Влияние термовиброобработки на свойства и структурообразование строительных композиционных материалов.

Интенсификация производства предусматривает сокращение сроков получения распалубочной прочности изделия, что обеспечивает сокращение расхода материальных ресурсов и, в первую очередь, цемента, позволяет увеличить оборачиваемость форм или опалубок, уменьшить энергозатраты на термообработку изделий и повысить качество изделий.

Термовиброобработка строительных композиционных материалов заключается в том, что непосредственно перед формированием изделий смесь подвергают одновременному воздействию температуры (разогрев), вибрации, избыточного давления и пара. Сочетание перечисленных технологических воздействий позволяет интенсифицировать процессы гидролиза и гидратации смешанного модифицированного вяжущего, вовлечь «в работу» его большее количество на ранних стадиях твердения композита.

Установлено, что процессы при паронинъектировании оказывают различное влияние: температура интенсифицирует реакции гидролиза и гидратации смешанного вяжущего; вибрация приводит к дефлукулизации зерен цемента, частичной их диспергации; отмечено уменьшение вязкости смеси при повышенных температурах; частичное превращение воды в пар, проницаемость которого значительно выше проницаемости воды; об-

разование избыточного давления в камере разогрева - все это способствует более активному проникновению влаги внутрь зерен цемента. Совокупность указанных воздействий интенсифицирует химические реакции, приводит к увеличению количества цемента, вовлекаемого во взаимодействие с водой. Важно отметить, что процесс обработки смеси в термовибросмесителе происходит всего в течение 1-3 минут. С другой стороны, за счет действия повышенной температуры резко увеличивается экранирующий эффект оболочек, образующихся вокруг цементных зерен. При последующем твердении бетона существенно изменяется соотношение временных промежутков первого и второго периодов диффузного процесса гидратации. Резко сокращается продолжительность первого периода, характеризующегося тем, что оболочки гидратных новообразований на зернах цемента имеют неустойчивый рыхлый характер, достаточно проницаемы, что обеспечивает высокую скорость гидратации. Второй период, в течение которого продолжается гидратация цемента, характеризуется уплотнением оболочек новообразований на зернах цемента, а следовательно - малыми скоростями диффузии воды, что уменьшает степень гидратации. Таким образом, термовиброобработка приводит к тому, что явления одного и того же процесса твердения бетона (интенсивность и глубина гидратации цемента) вступают в противоречие. Этим вызвана необходимость применения виброразуплотнения.

Исследована возможность использования сланцевых зол в качестве компонента смешанного вяжущего при производстве бетонов и изделий из них.

Результатом измельчения золы при совместном помоле с цементом и кварцевым песком является не только диспергирование твердого тела, но и существенные изменения его физико-химических свойств. Измельчение материалов приводит к частичному разрыву химических связей, обнажению активных химических соединений, способных к взаимодействию с реагентами.

Как видно, механическая активация затворенной смеси цемента и других наполнителей позволяет получить бетон, характеризующийся пониженным до 2 раз расходом цемента и соответствующий по прочности низко- и среднетяжелым бетонам В 12,3 ... В 25. Технологические характеристики, физико-химические свойства наполненного цемента согласуются с изменениями его физико-химической активности (табл. 1).

Таблица 1

Влияние тонкости помола на технологические характеристики  
и физико-механические свойства наполненного цемента

| Состав смеси, % масс.    | S уд.<br>м <sup>2</sup> /кг | Нормал.<br>густота,<br>% | Сроки схватывания,<br>мин. |       | Предел прочности,<br>МПа |               |
|--------------------------|-----------------------------|--------------------------|----------------------------|-------|--------------------------|---------------|
|                          |                             |                          | начало                     | конец | при<br>изгибе            | при<br>сжатии |
| 1. Исходный цемент       | 250                         | 26,50                    | 287                        | 601   | 4,81                     | 30,00         |
| 2. Ц:З:П:Ф<br>40 30 25 5 | 500                         | 43,0                     | 333                        | 583   | 2,10                     | 15,30         |
| 3. Ц:З:О:Ф<br>40 30 25 5 | -500                        | 45,5                     | 210                        | 492   | 2,64                     | 18,22         |

Примечание: Ц – цемент; З – зола; П – песок; Ф – фосфогипс;  
О – опока.

Оптимизация состава малоклинкерного вяжущего заданных свойств осуществлена по двухфакторному трехуровневому плану эксперимента второго порядка.

Регрессионный анализ позволил получить математические модели прочности малоклинкерного вяжущего на сланцезольном наполнителе и с добавкой фосфогипса и опоки в зависимости от содержания наполнителя.

Значительный резерв процесса твердения малоцементных композитов связан с использованием разогретых бетонных смесей, позволяющих существенно ускорить реакции взаимодействия минералов цементного клинкера и золы с водой. Тепловлажностная обработка бетонной смеси позволяет интенсифицировать процесс твердения, снизить материал- и энергозатраты и повысить качество продукции. Установлено, что оптимальной температурой разогрева является 60-70<sup>0</sup>С. В настоящее время обеспечение нормативной подвижности достигается в основном за счет увеличения расхода воды и вяжущего, что в условиях постоянно растущего дефицита цемента недопустимо.

Результаты испытаний составов малоклинкерных композитов из разогретых смесей приведены в табл.2. Полученные данные свидетельствуют, что смешанное вяжущее, содержащее золу и фосфогипс при тепловлажностной обработке, интенсифицирует набор прочности твердеющих композитов.



Таблица 2

Прочность композиционных материалов на цементно-зольном  
вяжущем при тепловлажностной обработке

| Расход компонентов вяжущего,<br>кг/м <sup>3</sup> |      |           | Водовяжущее<br>отношение | Температура<br>бетонной<br>смеси, °С | Прочность<br>бетона при<br>сжатии, МПа |
|---------------------------------------------------|------|-----------|--------------------------|--------------------------------------|----------------------------------------|
| цемент                                            | зола | фосфогипс |                          |                                      |                                        |
| 100                                               | -    | -         | 0,54                     | 20                                   | 24,3                                   |
| 50                                                | 50   | -         | 0,48                     | 60                                   | 13,1                                   |
| 40                                                | 50   | 10        | 0,40                     | 70                                   | 19,8                                   |

Проведенные исследования позволили сделать вывод о перспективности технологии производства изделий строительного назначения из композитов с техногенными отходами, получаемых путем паронъектирования с разуплотнением формовочных смесей.

Паронъектируемая смесь отличается высокой степенью однородности (коэффициент однородности 0,97) и хорошей удобоукладываемостью (30с.); температура смеси на выходе ее из смесителя равна 80°С, а влажность 12%, что соответствует расчетной. Предел прочности бетона составляет при изгибе 9,4МПа, при сжатии 34,7 МПа, что свидетельствует о повышении его марки. Разработанная технология паронъектирования предусматривает, что первоначальное водонасыщение должно составлять 80% от водопотребности смеси во избежание перегрева ее паром, а также для получения гомогенности смеси - ее разуплотнение в процессе паронъектирования при давлении вводимого в смесь пара от 0,05 до 0,08 МПа.

Количественной интегральной оценкой служило нарастание прочности бетона из паронъектируемой смеси. Исследованиями подтверждены данные о том, что бетон из паронъектируемых смесей интенсивно набирает прочность в первые часы твердения: 50% через 6-8 часов и 80-100% через сутки. В последующем темпы нарастания прочности резко замедляются.

Анализ рентгенограмм разогретого композита в возрасте одних суток показывает (рис. 1), что процессы гидратации для разогретого цементного теста протекают более глубоко. Об этом свидетельствует значительное уменьшение интенсивности пика  $C_3S$  ( $d=17,6 \text{ \AA}$ ) и увеличение линии  $Ca(OH)_2$  ( $d=49,1 \text{ \AA}$ ). Новообразования представлены гидроксидом кальция, алюмо-кальциевым карбонатом, модификациями двухкальциевого силиката, четырехкальциевого гидроалюмината и гидросульфоалюминатами кальция.

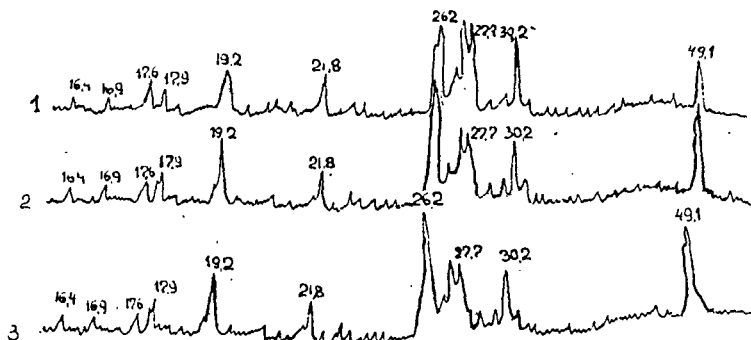


Рис. 1. Рентгенограммы образцов: 1 – нормального твердения; 2 – после тепловлажностной обработки; 3 – после паронинъектирования.

Результаты ДТА подтверждают и дополняют данные рентгенофазового анализа. Термограммы всех проб, независимо от наличия добавки и температурных условий твердения, характеризуются наличием эндозффектов в интервале  $110-220^{\circ}\text{C}$ ,  $525^{\circ}\text{C}$ ,  $820-885^{\circ}\text{C}$ . В первом температурном интервале происходит удаление слабосвязанной воды из высоко- и низкосульфатной форм гидросульфалюминатов кальция, во втором - разложение образовавшегося  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , в третьем - декарбонизация  $\text{CaCO}_3$ .

Таким образом, результаты физико-химических исследований цементного камня с различными наполнителями подтверждают данные механических испытаний по улучшению свойств мелкозернистого бетона.

#### Глава 4. Исследование влияния модифицирующей добавки на процессы структурообразования малцементных композитов

Изучены закономерности формирования структуры и свойств строительных композиционных материалов при введении модифицирующих добавок и различных приемов активации. Установлено, что введение тонкомолотого силиката натрия в малоклинкерные вяжущие в присутствии жидких инициаторов твердения обеспечивает достаточную подвижность бетонной смеси и повышенную прочность мелкозернистого бетона. Введение тонкомолотого силиката натрия как неорганического полимера с разветвленными кремнекислородными анионами (рис.2) позволяет получить химически стойкие композиты. Продуктами твердения и гидратации тонкомолотого силиката натрия в присутствии жидких отвердителей, обеспечивающих необходимый уровень адгезионных свойств, служат гидросиликаты натрия переменного состава и гель кремнекислоты.

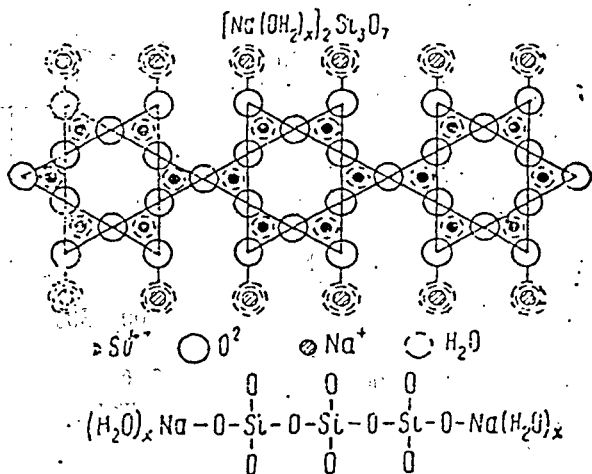
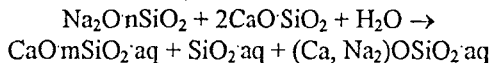


Рис 2. Структурная формула гидратированного трисиликата натрия  $[\text{Na}(\text{OH}_2)_x]_2 \text{Si}_3\text{O}_7$ .

Химизм процесса гидратации тонкомолотого силиката натрия описывается следующей реакцией (с использованием твердого порошкообразного отвердителя - сланцевой золы):



Продуктами твердения в этом случае являются гель кремнезема, низкоосновные гидросиликаты кальция и натриево-кальциевые натросиликаты.

С ростом концентрации раствора гидроксида натрия, образующегося при гидролизе силикат-глыбы  $[\text{Na}_2\text{O}\cdot n\text{SiO}_2 + m\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{NaOH} + n\text{SiO}_2 + (m-1)\text{H}_2\text{O}]$  возрастает и растворимость  $\text{SiO}_2$ , находящегося в нерастворенной части силикат-глыбы.

Исследования проводились на смешанных вяжущих, содержащих тонкомолотый силикат натрия, сланцевую золу, фосфогипс и опоку.

Технология приготовления композиций заключалась в проведении совместного помола силикат-глыбы и минерального наполнителя, взятых в соотношении 1:3, 1:4, 1:5 % по массе, до  $\text{Суд} = 320 \text{ м}^2/\text{кг}$ . Образцы размером  $40 \times 40 \times 160 \text{ мм}$ , изготовленные из различных составов композитов, испытывались на прочность при сжатии.

Результаты исследований позволили сделать следующий вывод: содержание тонкомолотого силиката натрия (ТСН) в композиционном вяжущем оказывает существенное влияние на прочностные свойства образцов (рис. 3, а, б).

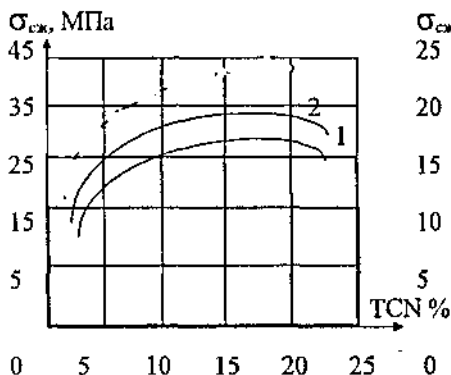


Рис. 3, а. Изменение прочности образцов из смешанных вяжущих от содержания ТСН.

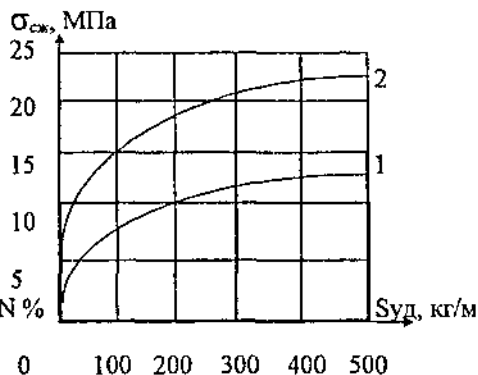


Рис. 3, б. Влияние тонкости помола на прочность образцов из смешанных вяжущих.

Примечание: Образцы нормального твердения совместного помола: 1 - образцы 3++ФГ+ТСН; 2 - образцы 3+O+ТСН.

Как видно, содержание ТСН в количестве 15 – 20% масс. и  $S_{уд} - 300 - 400 \text{ м}^2/\text{кг}$  являются оптимальными для исследуемых композитов. Прочность композитов зависит от природы, величины удельной поверхности наполнителя и количества ТСН.

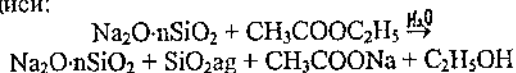
На интенсивность растворения силикат-глыбы, а следовательно, и ТСН большое влияние оказывает соотношение  $\text{H}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{SiO}_3$ .

Однако введение однокомпонентных добавок в разогретые смеси в целом неэффективно: повышается начальная подвижность смесей, но жизнеспособность их ограничена 30 минутами.

Введение ТСН как неорганического полимера с разветвленными кремнекислородными анионами также повышает химическую стойкость композитов. Использование летучих, высокоактивных веществ, которые не только бы способствовали гелеобразованию, но и образовывали трудно-растворимые соли в силикатных композициях, позволяет повысить свойства композитов. Это достигается применением эфиров карбоновых кислот.

Основываясь на результатах ранее выполненных исследований для поддержания подвижности разогретых смесей и повышения прочностных характеристик, использовались модифицирующие добавки (МД): ТСН+эфир (метил-, этил)ацетаты.

Процесс гидратации ТСН с эфирами уксусной кислоты описывается следующей реакцией:



В результате химических реакций формируется структура материала, которая характеризуется повышенной плотностью, монолитностью и прочностью.

Указанные индивидуальные химические добавки явились добавками полифункционального действия: в качестве отвердителя, пластификатора и регулятора сроков схватывания. Предварительные исследования показали, что применение комплексной добавки в разогретых бетонных смесях обеспечивает наряду с их повышенной жизнеспособностью и увеличение ранней прочности бетона (рис. 4,5).

Результаты определения сроков схватывания разогретого цементного теста с различным содержанием этилацетата показали, что наличие 2,5-5,0 масс. % добавки замедляет сроки начала схватывания теста в 1,5 раза (табл.3) и удлиняет срок конца схватывания по сравнению с метилацетатом. Нормативная подвижность 106-115 мм для разогретой смеси с такой добавкой сохраняется 80 минут против 30 для смеси без добавки. Экспериментальные данные свидетельствуют, что в раннем (1 сутки) возрасте при дозировке добавки 2,5-5,0 масс. %. снижения прочностных показателей цементного камня практически нет. Для образцов мелкозернистого бетона увеличение дозировки добавки до 7,5 масс. % ведет к незначительному снижению прочности до 5 %. Таким образом, рекомендуемая добавка при содержании ее не более 5,0 масс. % по сравнению с другими добавками является наиболее пригодным замедлителем сроков схватывания цементного теста в горячих смесях. При этом отмечается некоторый пластифицирующий эффект.

Экспериментальные исследования показали, что для достижения максимальной прочности образцов из композиционного вяжущего необходимо при прочих равных условиях, соблюдать следующий порядок приготовления сырьевой смеси формовочной массы, соответствующих режимов тепловой обработки и паронпектрирования.

Таблица 3

Влияние количества эфира на сроки схватывания  
малоцементного композита

| Инициатор<br>твердения | Кол-во инициатора<br>твердения от ГСН, % масс. | Сроки схватывания, мин |       |
|------------------------|------------------------------------------------|------------------------|-------|
|                        |                                                | начало                 | конец |
| Метилацетат            | 2,5                                            | 110                    | 210   |
|                        | 5,0                                            | 90                     | 200   |
|                        | 7,5                                            | 80                     | 125   |
| Этилацетат             | 2,5                                            | 150                    | 720   |
|                        | 5,0                                            | 135                    | 240   |
|                        | 7,5                                            | 120                    | 195   |

Главными условиями прочности являются: равномерное распределение ТСН в массе материала, создание условия для обводнения частиц ТСН и других компонентов вяжущего с целью образования гидратных пленок на их поверхности, и тепловая обработка с целью дальнейшего растворения частиц ТСН и более полной гидратации остальных компонентов.

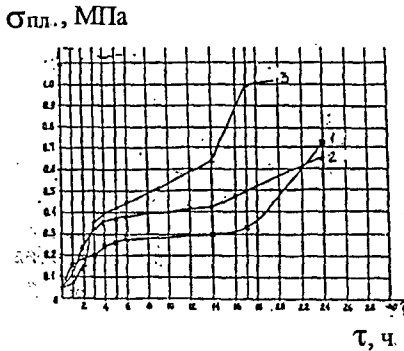


Рис. 4. Нарастание пластической прочности во времени с экспозицией паронъектирования 30 с от содержания МД.

- 1- контрольные образцы нормального твердения;
- 2- паронъектированные образцы без МД;
- 3- паронъектированные образцы с МД.

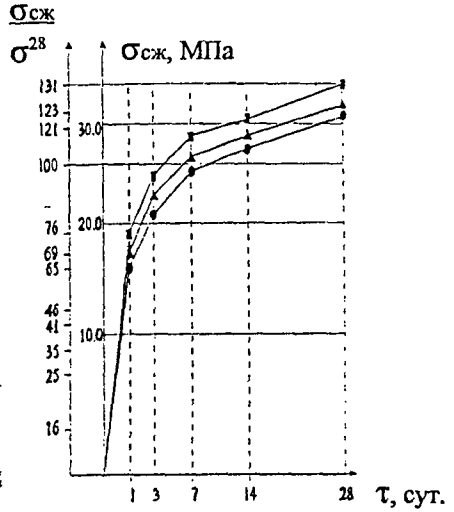


Рис. 5. Нарастание прочности бетона при различных режимах обработки бетонной смеси.

Установлено (табл.4), что прочность бетона из паронъектированных смесей с комплексной добавкой в возрасте 3 суток увеличивается в 1,2 - 1,4 раза, а к 28 суткам прирост прочности составляет 15-20% по отношению к образцам бетона нормального твердения. За счет пластифицирующего эффекта при введении эфира возможно получение равноподвижных разогретых смесей и сохранение их жизнеспособности в течение 50 минут при одновременном увеличении 3-суточной прочности бетона в 1,4 раза по сравнению с бетоном нормального твердения.

Таблица 4

Физико-механические показатели мелкозернистого модифицированного бетона при различных режимах твердения

| № | Ц  | З  | МД | $\sigma_{сж}^3$ , МПа |      |      | $\sigma_{сж}^{28}$ , МПа |      |      |
|---|----|----|----|-----------------------|------|------|--------------------------|------|------|
|   |    |    |    | НТ                    | ТВО  | ПИ   | НТ                       | ТВО  | ПИ   |
| 1 | 40 | 60 | -  | 16,4                  | -    | -    | 32,4                     | -    | -    |
| 2 | 40 | 50 | 10 | 15,6                  | 21,3 | 24,7 | 16,6                     | 23,0 | 35,0 |
| 3 | 30 | 60 | 10 | 12,3                  | 16,4 | 18,6 | 14,8                     | 17,1 | 24,7 |
| 4 | 20 | 60 | 20 | 15,0                  | 15,7 | 19,2 | 21,2                     | 23,7 | 31,2 |
| 5 | 10 | 60 | 30 | 16,5                  | 17,1 | 20,8 | 22,6                     | 24,2 | 34,7 |

где Ц - цемент, З - зола, МД - тонкомолотый силикат натрия с введением 5% от его массы этилацетата, НТ - нормальное твердение, ПИ - паронъектирование, ТВО - тепловлажностная обработка по режиму 2+5+2 при температуре изотермического выдерживания 80°C ( 2ч – подъем температуры; 5ч – изотермический прогрев; 2ч – регулируемое остывание).

Оптимизация составов и технологических режимов получения бетонной смеси осуществлялась с использованием метода математического планирования активного 4 - факторного эксперимента.

Таким образом, теоретически обоснованы и экспериментально определены условия, позволяющие обеспечить равномерность изменения объема вяжущего и интенсифицировать процесс твердения зольных бетонов путем термомеханической активации и использования химических добавок.

Экспериментально доказано, что при рациональном режиме тепловой обработки мелкозернистого бетона, отформованного из разогретых цементных смесей с комплексной добавкой, обеспечивается экономия до 70% клинкерного цемента без снижения его прочности.

#### Глава 5. Апробирование разработанной технологии и технико-экономическое обоснование

Установленные закономерности технологических свойств и формирования структуры послужили основой технологии малоцементных вяжущих и изделий на их основе.

Результаты исследований использованы при разработке технологических инструкций производства стеновых блоков из активированного цементно-зольного вяжущего. Разработаны практические предложения по совершенствованию технологии приготовления бетонных смесей за счет применения комплексных технологических приемов. Сочетание технологических воздействий: одновременное воздействие температуры (разогрев), вибрации, избыточного давления и пара, осуществляемых в специально

созданной для этого установке, позволяет интенсифицировать процессы гидролиза и гидратации цемента, вовлечь в реакцию большее количество цемента на ранних стадиях твердения бетона. Полученные изделия характеризуются лучшими показателями по прочности (40-50% через 6-8 часов и 70-100% через одни сутки) и морозостойкости (табл.5). Результаты выполненных исследований и проверка их в заводских условиях подтверждают правомерность основных теоретических положений для научно-технического обоснования эффективного применения комплексной химической добавки в технологии бетона.

Таблица 5

Влияние раннего замораживания на прочность образцов  
с различным временем выдерживания

| Предварительное<br>твердение на<br>воздухе (+20° С) |                   | Температура<br>воздуха при<br>дальнейшем<br>твердении, °С | Прочность при<br>продолжительности твердения |      |      |      |      |      |
|-----------------------------------------------------|-------------------|-----------------------------------------------------------|----------------------------------------------|------|------|------|------|------|
|                                                     |                   |                                                           | Время в сутках                               |      |      |      |      |      |
| Время,<br>час                                       | Прочность,<br>МПа |                                                           | 1                                            |      | 2    |      | 3    |      |
|                                                     |                   | сж                                                        | изг                                          | сж   | изг  | сж   | Изг  |      |
| 6                                                   | 4,45/0,98         | +20                                                       | 20,7                                         | 4,55 | 23,7 | 5,9  | 25,7 | 6,34 |
| 6                                                   | 4,45/0,98         | +5                                                        | 15,4                                         | 3,17 | 21,2 | 3,56 | 24,3 | 4,1  |
| 6                                                   | 4,45/0,98         | До 28 дней от<br>-15 до +5 в те-<br>чение суток           | 4,92                                         | 0,89 | 11,6 | 2,04 | 14,8 | 269  |

Примечание: 0,98 от прочности образцов при нормальном твердении.

Для изготовления опытных образцов на Балаковском заводе ЖБИ использовали малоцементные пароинъецированные мелкозернистые смеси. Стеновые блоки имели равные грани и гладкую поверхность, прочность стенового блока составила 25 МПа (приложения).

Дано технико-экономическое обоснование разработанной цементосберегающей технологии. Критерием при выборе направления использования побочных промышленных продуктов является достигаемый экономический эффект. В производстве строительных материалов экономический эффект утилизации 1 т твердых техногенных отходов (Эуд) определяют как разность суммарных удельных приведенных затрат на изготовление аналогичных материалов из традиционного сырья и эксплуатацию отвалов и затрат на производство аналогичных материалов из побочных продуктов:

$$\text{Эуд} = (n_1/a)(C_1 + n_2 C_2 - C_3) + \text{Ен}(K_1 + n_2 K_2 - K_3),$$

где  $C_1$  и  $C_3$  - себестоимости строительных материалов соответственно из традиционного и утилизируемого сырья;  $C_2$  - ежегодные затраты на содержание отвалов и транспортировку побочных продуктов;



$n_2$  - коэффициент, учитывающий частичную или полную ликвидацию отвалов,  $n_2 = 0.3...1$ ;  $K_2$  и  $K_3$  - удельные капиталовложения на производство соответственно строительных материалов из традиционного утилизируемого сырья;  $K_2$  - капитальные вложения на сооружение отвалов;  $E_n$  - нормативный коэффициент окупаемости капитальных вложений,  $E_n=0.15$ ;  $a$  - удельный расход утилизируемого сырья на единицу продукции;  $n$  - коэффициент, учитывающий долю затрат на данный вид материала в общих затратах на сырье и материалы в себестоимости изготовленной конструкции.

По стоимостной оценке полученные составы композитов с учетом энергозатрат в 11,3 раза дешевле цементно-известкового вяжущего, а стеновые блоки на их основе – в 2,2 раза по сравнению с цементно-известково-песчаными.

### ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Разработана цементосберегающая технология бетона за счет рационального использования тонкодисперсных техногенных отходов промышленности (сланцевой золы, фосфогипса) и модифицирующих добавок полифункционального действия, и термомеханических воздействий (А.с. №816999).

2. Доказано, что модифицирующая добавка полифункционального действия обеспечивает требуемую удобоукладываемость разогретых бетонных смесей и улучшает свойства бетона: сроки схватывания, прочность при сжатии и изгибе, морозо- и водостойкость.

3. Установлены оптимальные составы и технологические режимы получения бетонной смеси с использованием метода математического планирования активного 4-факторного эксперимента.

4. Установлено, что разогретые бетонные смеси с комплексной добавкой имеют подвижность, равную подвижности холодных смесей аналогичного состава, и характеризуются требуемой удобоукладываемостью в течение 1 часа с момента приготовления, а бетоны из них - повышенной в 1,2-1,4 раза ранней (3 сут.) прочностью без снижения прочности в более поздние сроки твердения. Установлено уменьшение поровой структуры бетона, о чем свидетельствует повышение морозостойкости в 2 раза.

5. Научно-технически обоснована и экспериментально подтверждена возможность применения сланцевой золы при производстве бетонов и изделий из них. Основной недостаток цементно-золистого вяжущего - неравномерность изменения объема – устранен при термомеханической активации бетонной смеси, содержащей золу.

6. Результаты комплексных физико-химических исследований доказывают, что механическая активация затворенной малоподвижной смеси

цементно-золяного вяжущего и песка способствует интенсификации процессов гидратации. Установлено, что наибольший эффект роста прочности бетона без увеличения расхода цемента обеспечивается при пароннъектировании и виброразуплотнении затворенной малоподвижной смеси вяжущего и песка в разработанной установке. В этом случае прирост прочности в 1,8-2,0 раза выше, чем при термовлажностной обработке, и составляет 35 МПа.

7. Производственная апробация разработанной технологии и испытание полученных стеновых блоков в условиях эксплуатации показали, что технико-экономический эффект от применения техногенных отходов, опоки и модифицирующих добавок составляет 3600 руб/1000 блоков.

#### **Основные положения и результаты диссертационной работы изложены в следующих публикациях:**

1. А.С. №816999 СССР, МКИ. СО4 В. Способ приготовления строительной смеси / Красновский Б. М., Фомичев Н. А., Крюков Б. И., Сильченко Л. А., Наумова Н. А., Литвин Л. М. - Б. И. 1979. С.5.

2. Красновский Б. М., Наумова Н. А., Репин А. А., Фомичев Н.Н. Новая технология приготовления кислотоупорных растворов на основе тонкомолотого щелочного силиката // Монтажные и специальные строительные работы. Серия IV «Противокоррозионные работы в строительстве». №6 ЦБНТИ. М., 1982. С.16-19.

3. Красновский Б. М., Наумова Н. А., Репин А. А. Исследование эфиров карбоновых кислот в качестве инициаторов твердения кислотостойких композиций на основе водных растворов щелочных силикатов // Монтажные и специальные строительные работы. Серия IV «Противокоррозионные работы в строительстве». №2 ЦБНТИ. М., 1982. С.36-39.

4. Красновский Б. М., Наумова Н. А., Репин А. А. Исследование возможности применения эфиров карбоновых кислот в качестве инициаторов твердения для кислотоупорных композиций // Международная конференция: «Пути повышения эффективности капитального строительства в Киргизской ССР». Фрунзе, 1980. С.23-27.

5. Дворядкин А. Т., Наумова Н. А. Исследование твердения мелкозернистых кислотоупорных бетонов при отрицательных температурах // Использование отходов промышленности и совершенствование технологий производства строительных материалов. Саратов, 1982. С.4.

6. Дворядкин А.Т., Наумова Н.А., Синицына И.Н. Тампонажные цементы с использованием различных компонентов // Экологические аспекты технологии производства строительных материалов: Тез. докл. Всерос. сов. Пенза, 1982. С. 31-33.

7. Дворядкин А.Т., Наумова Н.А., Синицына И.Н. Использование гальванических шламов в цементных композициях // Утилизация отходов в производстве строительных материалов: Тез. докл. Пенза, 1992. С. 3.

8. Дворядкин А.Т., Наумова Н.А., Сеницына И.Н. Комплексная химическая добавка для строительных композитов на основе фосфогипсоизвестковозольного вяжущего // Современные проблемы строительства. Академические чтения РААСН: Мат. между. конф. Самара, 1995. С. 158-159.

9. Дворядкин А.Т., Наумова Н.А., Сеницына И.Н. Композиционная добавка для тампонажных растворов // Современные проблемы строительства. Академические чтения РААСН: Мат. Между. конф. Самара, 1995. С. 159-160.

10. Наумова Н.А., Сеницына И.Н. Исследование влияния комплексных добавок на свойства композитов // Композит-98: Тез. Между. конф. Саратов, 1998. С. 15.

11. Дворядкин А.Т., Наумова Н.А., Сеницына И.Н. Фосфогипсоизвестковозольные и фосфогипсоцементно-зольные композиции с использованием сланцевых зол // Композит-98: Тез. Между. конф. Саратов, 1998. С. 81.

12. Землянский А.А., Наумова Н.А., Сеницына И.Н., Артеменко С.Е. Водостойкое композиционное вяжущее с использованием сланцевых зол // Современные технологии в образовании и науке: Тез. докл. Между. конф.-сов. Саратов, 1999. С. 50.

13. Землянский А.А., Наумова Н.А., Сеницына И.Н. Многокомпонентные строительные материалы с технологическими отходами // Проблемы разработки новых технологий и оборудования для предприятий строительной, химической и энергетической промышленности: Сб. статей. Балаково, 2000. С. 117-119.

14. Артеменко С. Е., Землянский А. А., Наумова Н. А. Ресурсосберегающая технология производства изделий на основе малоцементных и бесцементных композитов // Всероссийская научно-практическая конференция «Региональные особенности развития машино- и приборостроения. Проблемы и опыт подготовки кадров». Балаково, 2000. С. 195-197.

15. Наумова Н. А. Исследование влияния термообработки и добавок на свойства композитов с техногенными отходами // Всероссийская научно-практическая конференция «Региональные особенности развития машино- и приборостроения. Проблемы и опыт подготовки кадров». Балаково, 2000. С. 197-199.