

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

УДК 666.973.6:666.972.16

**Барановская
Екатерина Ивановна**

**АВТОКЛАВНЫЙ ЯЧЕИСТЫЙ БЕТОН ПОВЫШЕННОЙ ПРОЧНОСТИ
С МОДИФИЦИРОВАННОЙ СТРУКТУРОЙ ПРОДУКТОВ
ГИДРОСИЛИКАТНОГО ТВЕРДЕНИЯ**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

по специальности 05.17.11 – технология силикатных и тугоплавких неметаллических
материалов

Минск 2013

Работа выполнена в учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет»

Научный руководитель

Мечай Александр Ашотьевич, кандидат технических наук, доцент, ищедующий кафедрой химической технологии вязущих митериалов учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет»

Официальные оппоненты:

Опекунов Вадим Викторович, доктор технических наук, профессор кафедры «Технология бетона и строительные материалы» Белорусского национального технического университета;

Сажнев Николай Петрович, кандидат технических наук, старший научный сотрудник, советник руководителя ОАО «Управляющая компания холдинга «Забудова»

Оппонирующая организация

Научно-исследовательское и проектно-производственное республиканское унитарное предприятие «Институт НИЦСМ»

Защита состоится «16» апреля 2013 г. в 10.00 часов в аудитории 2-10, корпус 4 на заседании совета по защите диссертаций Д 02.08.02 при учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет» по адресу 220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а. Тел.: (8-017) 226-00-39, факс: (8-017) 327-62-17. E-mail: root@bstu.unibel.by.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Автореферат разослан «15» марта 2013 г.

Ученый секретарь

совета по защите диссертаций
доктор технических наук, доцент



Левданский А. А.

ВВЕДЕНИЕ

В Республике Беларусь интенсивно развивается производство автоклавного ячеистого бетона, по выпуску которого на душу населения наша страна занимает лидирующие позиции в мире. При этом чрезвычайно важной проблемой является необходимость улучшения его физико-механических и теплофизических свойств, что позволит производить бетон с низкой плотностью и необходимой прочностью и обеспечить требования Европейских норм в строительстве к нормативному сопротивлению теплопередаче ограждающих конструкций, заложенных в изменении № 1 к ТКП 45-2.04-43-2006 «Строительная теплотехника. Строительные нормы проектирования», – не менее $3,2 \text{ м}^2 \cdot \text{°C}/\text{Вт}$ для наружных стен зданий. На сегодняшний день предприятиями страны выпускается в основном ячеистый бетон с маркой по плотности D500, которая не обеспечивает требуемое значение коэффициента термического сопротивления, а бетон марок D200–D350 не обладает достаточной прочностью и не может использоваться в качестве стенового материала.

В литературе практически отсутствуют данные о системных исследованиях по модифицированию структуры автоклавного ячеистого бетона минеральными добавками в отличие от тяжелого цементного бетона. В связи с этим некоторые научные подходы ввиду родственности вяжущих систем могут быть позаимствованы и обоснованно видоизменены применительно к технологии газосиликатного бетона. В частности, для получения безусадочных и напрягающих цементных бетонов широко используются минеральные добавки на сульфатно-алюминатной основе, минералогический состав, свойства и механизм действия которых позволяют прогнозировать возможность их использования для улучшения параметров макро- и микроструктуры автоклавного ячеистого бетона.

Актуальность исследований обусловлена также необходимостью снижения себестоимости бетона за счет частичной замены таких дорогостоящих и энергоемких сырьевых компонентов, как известь и цемент, на доступное техногенное сырье. Мировой технический опыт показывает, что применение техногенных отходов в технологии ячеистого бетона в настоящее время ограничено в основном сланцевой золой и золой уноса. В то же время в отвалах Белорусского металлургического завода (г. Жлобин) накопилось около 10 млн. т электросталеплавильного шлака с ежегодным приростом 200–250 тыс.т. С учетом его химического и минералогического состава такой крупнотоннажный отход наиболее целесообразно использовать в производстве строительных материалов. Однако, несмотря на многочисленные исследования в данном направлении, проблема эффективного использования электросталеплавильного шлака по ряду причин в Республике Беларусь и за рубежом не решена. Перспективным является также использование в качестве сырья торфяной золы. Государственной программой «Торф» предусмотрена модернизация торфяной отрасли с прогнозируемым увеличением добычи торфа топливной группы к 2020 г. до 1,5 млн. т условного топлива в год, в связи с чем неизбежно возникнет задача утилизации золы от сжигания данного вида топлива.

Решение указанных задач обеспечит снижение стоимости строительства, энергосбережение при эксплуатации зданий, увеличение конкурентоспособности ячеистого бетона и его экспортного потенциала.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Диссертационная работа содержит научно обоснованные результаты теоретических и экспериментальных исследований в области получения модифицированного ячеистого бетона автоклавного твердения, позволяющих разработку составов сульфоминеральных добавок, изучение состава и свойства электросталеплавильного шлака и торфяной золы, разработку ячеистобетонных смесей с их использованием, исследование процессов твердения бетона, состава и структуры его продуктов.

Связь работы с крупными научными программами и темами. Результаты настоящей диссертационной работы являются составной частью исследований, проведенных на кафедре химической технологии вяжущих материалов БГТУ в рамках темы «Синтез новых неорганических связующих и модифицирующих добавок для строительных материалов» (ГБ 28-05, № гос. регистрации 20011603, срок выполнения – 2004–2010 гг.), гранта Минобразования Республики Беларусь на выполнение научно-исследовательских работ аспирантами и соискателями «Интенсификация процесса гидросиликатного твердения известково-песчаных вяжущих при производстве ячеистого бетона» (ГБ 10-021, № гос. регистрации 20100697, срок выполнения – 2010 г.), а также задания «Разработка научных основ управления структурой продуктов гидросиликатного твердения с целью получения конструкционно-теплоизоляционного ячеистого бетона с маркой по плотности D300 и D400», выполняемого в рамках ГПНИ «Строительные материалы и технологии» (ГБ 11-160, № гос. регистрации 20111581, срок выполнения – 2011–2013 гг.).

Научные исследования по разработке составов ячеистого бетона с использованием электросталеплавильного шлака стимулировались хозяйственными договорами по заказу УП «НПО «Центр»: «Исследовать способы химической активации электросталеплавильного шлака для получения автоклавных строительных материалов» (ХД 11-429, № гос. регистрации 20115044, срок выполнения – 2011 г.), «Исследовать влияние шлака на процессы гидросиликатного твердения и физико-механические свойства ячеистого бетона» (ХД 11-430, № гос. регистрации 20115042, срок выполнения – 2011 г.).

Тема диссертационной работы соответствует приоритетным направлениям фундаментальных и прикладных исследований Республики Беларусь (постановление Совета Министров Республики Беларусь от 19 апреля 2010 г. № 585, п. 1.6. и п. 10.2), а также научному направлению кафедры химической технологии вяжущих материалов БГТУ.

Цель и задачи исследования. Цель диссертационной работы заключалась в разработке составов модифицированного ячеистого бетона с заданными физико-механическими и теплофизическими характеристиками при частичной замене энергоемких сырьевых компонентов на техногенное сырье.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- разработать оптимальные составы сульфоминеральных добавок для модифицирования структуры автоклавного ячеистого бетона;
- изучить химический, минералогический, гранулометрический составы электросталеплавильного шлака и разработать эффективный способ его химической

активации;

– разработать составы модифицированных ячеистобетонных смесей на основе шлака;

– изучить химический и минералогический состав торфяной золы и разработать составы ячеистого бетона с ее использованием;

– исследовать процесс твердения модифицированного ячеистого бетона, состав и структуру его продуктов, в том числе на разных стадиях автоклавной обработки;

– определить закономерности формирования кристаллической структуры в зависимости от химического и минералогического состава модифицирующих добавок;

– изучить основные физико-механические и теплофизические характеристики модифицированного ячеистого бетона;

– разработать технологический процесс получения модифицированного ячеистого бетона и провести его опытно-промышленные испытания;

– выполнить расчет технико-экономической эффективности производства модифицированного ячеистого бетона.

Объектом исследования является модифицированный сульфалоумоферритными добавками автоклавный ячеистый бетон, полученный с использованием электросталеплавильного шлака и торфяной золы.

Предметом исследования является технология получения модифицированного автоклавного ячеистого бетона.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

1. Особенности процесса формирования структуры модифицированного сульфалоумоферритной добавкой автоклавного ячеистого бетона, характеризующиеся увеличением кристаллизационной способности алюминий- и железозамещенных гидросиликатов кальция различной основности при внедрении в структуру CSH-геля ионов $Al(OH)_4^-$ и $Fe(OH)_4^-$ и ускорением процесса связывания кварца в гидросиликаты кальция в системе « $Ca(OH)_2 - SiO_2 - H_2O$ ».

2. Новые составы модифицирующих добавок с высоким содержанием сульфалоумоферритов кальция $3CaO \cdot 3(xAl_2O_3 \cdot (1-x)Fe_2O_3) \cdot CaSO_4$, обеспечивающих при их гидратации микроармирование структуры продуктов гидросиликатного твердения ячеистого бетона кристаллами этрингитоподобных соединений. Установленное стабильное существование этрингитоподобных соединений в условиях насыщенного водяного пара при избыточном давлении до 1,0 МПа и температуре до 184 °С.

3. Способ химической активации электросталеплавильного шлака, включающий гидротермальное твердение в щелочной среде в присутствии сульфалоумоферритной добавки, позволяющий обеспечить гидратацию малоактивных или инертных минералов (ларнита $\beta-2CaO \cdot SiO_2$, шеннонита $\gamma-2CaO \cdot SiO_2$, мервинита $3CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$, монтичеллита $MgO \cdot CaO \cdot SiO_2$, ранкинита $3CaO \cdot 2SiO_2$) и предотвратить силикатный распад при автоклавировании бетона и его эксплуатации.

4. Новые составы автоклавного ячеистого бетона с использованием электросталеплавильного шлака, торфяной золы и сульфалоумоферритной добавки с марками по плотности D300–D500, обеспечившие повышение прочности на сжатие в 1,5 раза, снижение влажности после автоклавной обработки с 23–24 % до 15–20 %, сорбционной влажности – на 14–28 %, коэффициента теплопроводности – на 10–

30 %, усадки при высыхании – на 8–10 % по сравнению с выпускаемым в настоящее время бетоном.

Личный вклад соискателя. Личный вклад соискателя заключается в непосредственном участии в постановке и решении задач исследования, планировании эксперимента, анализе научной и патентной литературы, получении опытных образцов и изучении их свойств, состава и структуры, обработке экспериментальных данных и обобщении результатов исследования, промышленной апробации разработанных составов модифицированного ячеистого бетона, подготовке научных публикаций и заявок на изобретения.

Диссертационная работа представляет собой самостоятельный труд соискателя. Научный руководитель канд. техн. наук, доцент Мечай А.А. осуществлял общее научное руководство, определял направления исследований и принимал участие в интерпретации результатов работы. Соавторами публикаций соискателя являются сотрудники двух кафедр: химической технологии вяжущих материалов; технологии неорганических веществ и общей химической технологии Белорусского государственного технологического университета, иностранного предприятия «Ордтех групп», вклад которых заключался в обсуждении и интерпретации полученных результатов.

Апробация результатов диссертации. Основные результаты диссертационной работы были представлены и обсуждены на III Международном научно-практическом семинаре «Теория и практика производства и применения ячеистого бетона в строительстве» (Севастополь, 2007); Международной научно-технической конференции «Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии» (Минск, 2008); I Международной (III Всеукраинской) конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по химии и химической технологии (Киев, 2008); 5-й Международной научно-практической конференции «Опыт производства и применения ячеистого бетона автоклавного твердения» (Гродно, Сморгонь, 2008); XII Международной научно-практической конференции «Наукоёмкие химические технологии» (Волгоград, 2008); на 73, 74 и 75-й научно-технических конференциях профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов БГТУ (Минск, 2009, 2010, 2011); Международной научно-технической конференции «Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов» (Минск, 2009); II Международной (IV Всеукраинской) конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по химии и химической технологии (Киев, 2009); IV Международном научно-практическом семинаре «Теория и практика производства и применения ячеистого бетона в строительстве» (Мисхор, 2009); Международной научно-технической конференции «Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии» (Минск, 2010); Молодежном инновационном форуме «ИНТРИ – 2010» (Минск, 2010); Международной научно-технической конференции «Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления» (Минск, 2011); III Международном симпозиуме «Проблемы современного бетона и железобетона» (Минск, 2011).

Опубликованность результатов диссертации. По результатам исследований опубликована 21 научная работа, в том числе 6 – в рецензируемых научных журналах, 3 – в трудах конференций, 6 – в сборниках материалов конференций, 3 – в сборниках тезисов докладов, получено 3 патента Республики Беларусь. Объем публикаций в рецензируемых журналах составляет 3,47 авторского листа, общий объем публикаций составляет 5,79 авторского листа.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения, списка источников литературы и приложений. Полный объем диссертации – 211 страниц. Работа содержит 100 страниц машинописного текста, 57 рисунков, 28 таблиц, 16 приложений. Список источников литературы включает 177 наименований, из которых 21 – авторские работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе приводится анализ литературных и патентных источников, посвященных изучению особенностей процессов твердения автоклавного ячеистого бетона, использованию добавок в составах ячеистобетонных смесей, а также применению минеральных добавок на сульфатно-алюминатной основе для модифицирования структуры тяжелых цементных бетонов, что позволило обосновать перспективность их использования для интенсификации кристаллизационных процессов, обеспечивающих микроармирование структуры продуктов гидросиликатного твердения в системе « $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ » при автоклавировании. Приведены данные об условиях формирования и стабильного существования этtringита и этtringитоподобных соединений в продуктах твердения различных вяжущих композиций.

Дана краткая характеристика добавок, способствующих формированию макроструктуры ячеистого бетона, изменяющих растворимость вяжущих веществ и регулирующих синтез гидросиликатов кальция в ячеистобетонной смеси, пластифицирующих смесь, вступающих в химическое взаимодействие с ее компонентами. Показано, что абсолютное большинство известных добавок имеет ряд существенных недостатков: высокая стоимость, негативное влияние на набор пластической прочности и формирование пористой структуры, морозостойкость, что затрудняет их использование в производственных условиях.

Изучены основные направления использования топливных зол и металлургических шлаков в производстве тяжелых и ячеистых бетонов. Отмечено, что в последнее время увеличился интерес к использованию электросталеплавильного шлака в составе строительных материалов. Однако его применение ограничено наличием мелкодисперсных стальных включений («корольков»), затрудняющих помол и приводящих к разупрочнению структуры бетона, а также склонностью к силикатному распаду. Показано, что решением указанных проблем может быть предварительная очистка шлака от металла и его эффективная химическая активация в гидротермальных условиях, обеспечивающая максимально полную гидратацию $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и предотвращающая силикатный распад в процессе производства и эксплуатации. Перспективным направлением является также использование в составе ячеистобетонной смеси

торфяной золы, свойства которой позволяют частично заменить энергоемкие сырьевые компоненты.

На основании критического анализа литературных и патентных источников сформулирована цель диссертационной работы, состоящая в разработке составов модифицированного ячеистого бетона с улучшенными физико-механическими и теплофизическими характеристиками при частичной замене энергоемких сырьевых компонентов на техногенное сырье. Определены основные задачи исследования, направленные на достижение поставленной цели.

Во второй главе дана характеристика исходных сырьевых материалов для синтеза добавок и получения ячеистого бетона, описана методика проведения эксперимента и статистической обработки результатов исследований.

В качестве основных сырьевых материалов в работе использовали портландцементный клинкер ОАО «Красносельскстройматериалы», природный гипс 3-го сорта Новомосковского месторождения (Тульская область), комовую известь 3-го сорта, полученную в лабораторных условиях, кварцевый песок карьера «Ольшанка» ОАО «Минский КСИ», электросталеплавильный шлак ОАО «Белорусский металлургический завод» (г. Жлобин), торфяную золу Бобруйской ТЭЦ-1. Известково-песчаное вяжущее с соотношением извести и кварцевого песка 1 : 1 получали путем совместного помола этих компонентов в лабораторной мельнице «Reitsch PM 100» до удельной поверхности 450–500 м²/кг. Совместный помол клинкера и природного гипса для получения портландцемента производили до остатка на сите № 008 4–6 % и удельной поверхности 320 м²/кг. Расход алюминиевой пудры для приготовления суспензии составлял 0,49–1,40 кг/1 м³ бетона в зависимости от необходимой плотности.

В качестве добавок, интенсифицирующих процессы гидросиликатного твердения при получении ячеистого бетона, использовали сульфоалюминатный модификатор (САМ, согласно СТБ 2092-2010) и сульфоалюмоферритную добавку САФД. САМ получали путем обжига сырьевой смеси, включающей фосфогипс ОАО «Гомельский химический завод», глину месторождения «Лукомль» и мел месторождения «Колядичи» при температуре 1000 °С и времени выдержки 20 мин. САФД получали путем обжига при таких же условиях сырьевых смесей, включающих по одному варианту – глину, мел и гальванический сульфатный шлак ОАО «Белорусский металлургический завод» (г. Жлобин), по второму – фосфогипс, мел и железистый кек, являющийся отходом гидрометаллургического производства цветных металлов ООО «Николаевский глиноземный завод» (Украина). Химический анализ сырья проводили с помощью электронного сканирующего микроскопа JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-2001 JEOL (Япония). Химический состав сырьевых материалов для синтеза добавок приведен в таблице 1.

Химический состав сульфатного шлама БМЗ, мас. %: SiO₂ – 0,94; Al₂O₃ – 0,35; Cr₂O₃ – 0,16; MnO – 0,30; ZnO – 1,25; CuO – 2,42; Fe₂O₃ – 32,65; CaO – 16,96; MgO – 0,22; SO₃ – 14,54; P₂O₅ – 5,09; ппп – 25,12.

Таблица 1 – Химический состав сырьевых материалов

Сырьевой материал	Содержание оксидов, мас. %											
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	F _{общ}	P ₂ O ₅	ппп
Глина «Лукомль»	50,58	17,62	0,94	7,40	5,49	2,90	4,49	0,68	–	–	–	9,90
Мел «Колядичи»	3,38	0,45	–	0,20	52,84	0,35	0,19	0,41	–	–	–	40,10
Фосфогипс	0,80	–	0,07	0,40	33,32	1,20	0,33		41,60	0,28	1,5	20,94
Железистый кек	7,44	11,94	3,68	55,81	6,32	–	–	4,65	0,91	–	–	9,25

Приготовление ячеистобетонной смеси производили в лабораторном блендере WARING 8011S (Германия). Формование изделий осуществляли по литевой технологии при водотвердом отношении (В / Т) 0,56 в разъемных металлических формах с размерами 70×70×70 мм. После окончания процесса вспучивания для ускорения набора пластической прочности массива формы с сырцом выдерживали в пропарочной камере при температуре 70–80 °С в течение 3 ч, после чего производили распалубку. Гидротермальную обработку сырца осуществляли в лабораторном автоклаве фирмы TESTING (Германия) при избыточном давлении насыщенного водяного пара 1,0 МПа и температуре 184 °С.

Для определения фазового состава сырьевых компонентов использовали рентгенофазовый анализ. Рентгенограммы снимались на дифрактометре «ДРОН-3» с излучением CuK α . Напряжение на рентгеновской трубке составляло 30 кВ, ток 12 мА. Скорость съемки – 2 °/мин. Для исследования фазового состава синтезированных добавок, а также разработанных составов автоклавного ячеистого бетона применяли рентгеновский дифрактометр «D8 Advance» фирмы «Bruker» (Германия) с излучением CuK α .

Дифференциально-термический анализ материалов проводили с помощью устройства совмещенного термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии TGA/DSC1 METTLER TOLEDO (Швейцария) в диапазоне температур от 25 до 1000 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин.

Изучение морфологии кристаллов и определение элементного состава кристаллических фаз проводили методом точечного микрорентгеноспектрального анализа на сканирующем электронном микроскопе JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-2001 JEOL (Япония). Исследование структуры образцов бетона проводили также на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения «Mira» фирмы «Tescan» (Чехия). Для определения элементного состава осуществляли съемку в характеристическом рентгеновском излучении с использованием микрорентгеноспектрального анализатора «INCA 350» фирмы «Oxford Instruments» (Великобритания).

Исследование природы химических связей соединений, образующихся в результате гидросиликатного твердения ячеистого бетона, проводили с помощью инфракрасной спектроскопии с Фурье-преобразованием. Инфракрасные спектры поглощения регистрировались с помощью спектрографа NEXUS компании «Nicolet» (Германия) в об-

ласти частот 300–4000 см⁻¹. Погрешность измерений составила ±0,2 %. Определение удельной поверхности по трем точкам монослоя образцов ячеистого бетона проводили на приборе NOVA 2200 (Германия) со снятием изотерм адсорбции-десорбции. Исследование электронного парамагнетизма фаз ячеистого бетона осуществляли на спектрометре «Varian E-102» (США) в X-диапазоне с рабочей частотой клистрона 9,3 ГГц.

Исследование физико-механических и теплофизических характеристик ячеистого бетона (средняя плотность, прочность на сжатие, морозостойкость, усадочные деформации, коэффициент теплопроводности, сорбционная влажность) проводили в соответствии с ГОСТ 12730.1-78, ГОСТ 10180-90, СТБ 1570-2005, СТБ 1570-2005, ГОСТ 7076-99, ГОСТ 12852.6-77.

В третьей главе приведены результаты синтеза минеральных добавок и исследования их влияния на структуру ячеистого бетона.

На первом этапе исследований согласно СТБ 2092-2010 была синтезирована добавка РСАМ, разработанная ранее на кафедре совместно с УП «Институт БелНИИС» для модифицирования структуры бетона с компенсированной усадкой. Исходя из результатов рентгенофазового и микрорентгеноспектрального анализов установлено, что РСАМ имеет сложный минералогический состав, включающий ангидрит CaSO₄, кварц β-SiO₂, сульфосиликат кальция 2(2CaO · SiO₂) · CaSO₄ и сульфоалюминат кальция 3(CaO · Al₂O₃) · CaSO₄. Установлена возможность образования в указанной системе сульфоашомоферритов и сульфоферритов кальция.

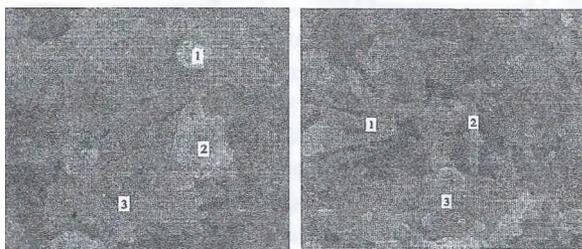
Добавка РСАМ в виде порошка вводилась в состав ячеистобетонной смеси, рассчитанной на получение бетона с марками по плотности D300–D500. Дозировка составляла 0–5 % от массы сухих компонентов. Установлено, что введение в состав ячеистого бетона добавки РСАМ приводит к увеличению его прочности в среднем в 1,3–1,5 раза для марки по плотности D300, в 1,6–1,7 – для марки D400, в 1,4 – для марки D500. Оптимальное содержание РСАМ в ячеистобетонной смеси составляло 3 мас. %. Результаты рентгенофазового и дифференциально-термического анализов показали, что повышение прочности модифицированного ячеистого бетона по сравнению с контрольным объясняется образованием дополнительного количества низкоосновных гидросиликатов кальция, в частности тоберморита 5CaO · 6SiO₂ · 5H₂O, и большей степени взаимодействия в системе «Ca(OH)₂ – SiO₂ – H₂O». На рентгенограммах модифицированных образцов зафиксированы также дифракционные отражения этtringита, кристаллы которого обеспечивают микроармирование продуктов гидросиликатного твердения. Анализ электронно-микроскопических снимков наиболее характерных участков структуры бетона показал, что введение в состав ячеистобетонной смеси добавки РСАМ приводит к образованию алюминий- и железозамещенных гидросиликатов кальция и обеспечивает повышение их кристаллизационной способности. Содержание алюминия и железа в составе тоберморита составило для контрольного образца – 0,18 мас. % и 0 мас. % соответственно (длина кристаллов – до 3–4 мкм), для образца с добавкой РСАМ – 2,48 мас. % и 0,65 мас. % соответственно (длина кристаллов – до 4–7 мкм). Этот факт объясняется тем, что часть гидроксида алюминия, образовавшегося при гидролизе сульфоалюмината кальция и твердых растворов на его основе, в щелочной среде переходит в жидкую фазу в виде

аниона $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ и участвует в реакциях поликонденсации с силикат-анионами. Это приводит к образованию алюминийсодержащей CSH-фазы, которая в условиях автоклавной обработки переходит в алюминийзамещенный тоберморит. При этом наличие Al^{3+} в CSH-фазе ускоряет его образование. По нашему мнению, такой же механизм лежит в основе формирования железозамещенного тоберморита при появлении в щелочной среде аниона $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ за счет образования $\text{Fe}(\text{OH})_3$ при гидролизе сульфалоомоферрита кальция.

Аналогичная закономерность повышения кристаллизационной способности характерна и при формировании высокоосновных гидросиликатов кальция (рисунок 1). Продукты гидросиликатного твердения в контрольном образце представлены в основном гелеобразными скоплениями гидросиликата кальция $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$), а образцы модифицированного бетона характеризуются субмикроструктурной структурой гидросиликатов кальция с размером кристаллов 2–4 мкм. При этом среднее содержание алюминия и железа в точках 1, 2, 3

составляет для контрольного образца – 1,32 мас. % и 1,26 мас. % соответственно, для образца с добавкой РСАМ – 2,43 мас. % и 1,66 мас. % соответственно.

С учетом особенностей химических процессов, протекающих при гидротермальном твердении ячеистого бетона, и того факта, что РСАМ изначально разрабатывался для модифицирования структуры цементных бетонов с компенсированной



контрольный образец

образец с добавкой РСАМ
увеличение $\times 20000$

Рисунок 1 – Электронно-микроскопические снимки ячеистого бетона

усадкой, несмотря на родственность указанных вяжущих систем, не исключалась необходимость корректировки состава этой добавки. С целью изучения влияния сульфоминаеральных фаз РСАМ на формирование структуры ячеистого бетона и обоснования целесообразности корректировки состава модификатора были синтезированы модельные добавки с высоким содержанием действующих веществ: сульфалоумината кальция $3(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) \cdot \text{CaSO}_4$, сульфалоомоферрита кальция $3\text{CaO} \cdot 3(0,5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot \text{CaSO}_4$, сульфферрита кальция $3(\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot \text{CaSO}_4$ и сульфосиликата кальция $2(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot \text{CaSO}_4$. Добавки получали путем двукратного обжига в электрической муфельной печи SNOL 6,7/1300 при 1000°C сырьевых смесей, включающих фосфогипс, гидроксид алюминия (ч.д.а.), оксид железа (III) (х.ч.), карбонат кальция (х.ч.). Продукт обжига подвергали помолу до остатка на сите № 008 4–6 %. Модельные добавки вводили в состав ячеистобетонных смесей, рассчитанных на получение бетона с маркой по плотности D400, в молотом виде с дозировкой 0,5–2,5 % от массы сухих компонентов. Установлено, что максимальным показателем коэффициента конструктивного качества (отношение предела прочности при сжатии к квадрату средней плотности материала) обладают образцы, содержащие в своем составе 2–2,5 мас. % сульфалоомоферрита кальция (прочность

по сравнению с контрольным образцом увеличилась в 2,1–2,3 раза) и 1,5–2,5 мас. % сульфоалюмината кальция (увеличение прочности в 1,7–2 раза), а применение сульфосиликата кальция привело к снижению прочности. Это явилось основанием для синтеза на следующем этапе работы сульфоалюмоферритной добавки (САФД), которую получали путем обжига при температуре 1000 °С смеси глины, гальванического сульфатного шлама ОАО «Белорусский металлургический завод» и мела (по одному варианту) и железистого кека ООО «Николаевский глиноземистый завод» (Украина), мела и фосфогипса (по второму варианту).

Ячеистый бетон с дозировкой 2–4 мас. % САФД (с соотношением сырьевых компонентов, мас. %: глина – 20, сульфатный шлам – 65, мел – 15), отличается повышением прочности в 2,0–2,3 раза по сравнению с контрольным. При использовании добавки на основе железистого кека (состав сырьевой смеси, мас. %: железистый кек – 57, мел – 27, фосфогипс – 16; дозировка – 1,5–2,0 мас. %) прочность ячеистого бетона по сравнению с контрольными образцами увеличивается в 2,0–2,2 раза для марки по плотности D200, в 2,5–2,6 раза – для марки D300, в 1,8–1,9 – для марки D400, в 1,9–2,0 раза – для марки D500. Установлено, что максимальной прочностью обладают образцы ячеистого бетона с добавкой САФД, характеризующейся удельной поверхностью 360–400 м²/кг и средним размером частиц 8,6–10,8 мкм при содержании фракции 1–20 мкм около 80–85 %.

Четвертая глава посвящена разработке составов ячеистобетонных смесей с использованием электросталеплавильного шлама и торфяной золы.

Предпосылкой для выбора шлама в качестве одного из компонентов сырьевой смеси автоклавного ячеистого бетона являлись результаты анализа его химического состава (содержание оксидов, мас. %: CaO – 43,0–55,0; SiO₂ – 18,0–24,0; Al₂O₃ – 5,5–9,0; FeO + Fe₂O₃ – 8,0–13,0; MgO – 4,0–6,5; MnO – 1,5–3,0). Рентгенофазовый анализ показал наличие в составе шлама ларнита β-2CaO · SiO₂, шеннонита γ-2CaO · SiO₂, мервинита 3CaO · MgO · 2SiO₂, монтичеллита MgO · CaO · SiO₂, ранкинита 3CaO · 2SiO₂, а также железосодержащих фаз – 3CaO · Fe₂O₃ · 3SiO₂ и магнетита Fe₃O₄. Подготовка шлама осуществлялась по технологии, разработанной УП «НПО «Центр» (г. Минск), предусматривающей помол шлама в центробежно-ударной мельнице с выделением стальных включений с помощью воздушной сепарации. Молотый шлак характеризовался отсутствием остатка на сите № 008 и удельной поверхностью 420–440 м²/кг.

Анализ электронно-микроскопических снимков шлифов шлама с помощью «точечного» метода А.А. Глаголева показал, что объемная доля стеклофазы на поверхности и внутри массива охлажденного шлама колеблется в пределах 0,20–0,25. Это предопределяет его пониженную гидратационную активность в обычных условиях твердения. Однако гидротермальный синтез с одновременной химической активацией обеспечивает максимально полную гидратацию не только стеклофазы, но и кристаллических минералов. Подтверждением этому послужили результаты исследования модельных смесей, включающих подготовленный шлак и активаторы его твердения – известь и добавку САФД. Изучены продукты твердения образцов (при В / Т = 0,4), хранившихся в воздушно-влажных условиях в течение 28 сут, и после автоклавирования при избыточном давлении насыщенного водяного пара 1,0 МПа и времени изотермической выдержки 6 ч. С помощью рентгенофлюоресцентного анализа и электронной микроскопии установлено, что использование комплексного активатора (известь и САФД)

приводит к значительному повышению степени закристаллизованности продуктов твердения, микроструктура которых представлена в основном кристаллами гидросиликатов кальция и магнезия различного строения. При этом прочность образцов увеличивается с 0,7–1,2 МПа (при твердении в воздушно-влажных условиях в течение 28 сут) до 12,4–17,2 МПа (после автоклавирования).

Для подтверждения полученных результатов были синтезированы образцы бетона с маркой по плотности D400 с заменой на шлак 30–70 мас. % извести, 10–90 мас. % портландцемента при дозировке САФД 1,5 % от массы сухих компонентов. Установлено, что максимальной прочностью по сравнению с контрольными обладает состав бетона с заменой 70 мас. % извести и 30 мас. % портландцемента (повышение прочности в 2,1 раза). Указанный образец был выбран для изучения состава и микроструктуры продуктов твердения, а также его физико-механических и теплофизических свойств.

Результаты анализа химического и минералогического состава торфяной золы также позволили установить возможность ее использования в качестве компонента ячеистобетонной смеси. Химический состав золы, являющийся достаточно стабильным при получении ее в результате сжигания торфа одного месторождения, включал, мас. %: SiO_2 – 18,33; CaO – 31,07; Al_2O_3 – 4,15; Fe_2O_3 – 29,45; MgO – 2,44; K_2O – 1,16; SO_3 – 6,22; P_2O_5 – 5,95; CuO – 0,67; ZnO – 0,56. Рентгенофазовый анализ золы показал преимущественное содержание β -кварца, феррита кальция $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, двухкальциевого алюмината $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, микроклина $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$, магнетита Fe_3O_4 , пирофосфата кальция $2\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ и сульфида железа FeS . Пуццолановая активность составляла 30–32 мг CaO на 1 г золы. Показано, что при введении в ячеистобетонную смесь торфяной золы взамен 5–10 мас. % известково-песчаного вяжущего прочность бетона на сжатие может быть увеличена в 1,2–1,5 раза.

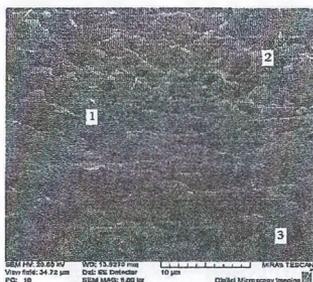
Пятая глава содержит результаты изучения процессов твердения, структуры и свойств модифицированного ячеистого бетона.

С помощью рентгенофазового и дифференциально-термического анализов исследован состав продуктов твердения образцов бетона. Установлено, что общий характер изменения состава продуктов твердения в образцах, модифицированных сульфоминаеральными добавками, по сравнению с контрольным выражается в снижении интенсивности рефлексов β - SiO_2 и кальцита CaCO_3 , а также повышении кристаллизационной способности низкоосновных гидросиликатов кальция и появлении эттрингитоподобных соединений: $3\text{CaO} \cdot (x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2(\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4) \cdot 19\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{Al}(\text{OH})_3$. Указанные соединения вследствие своей природы способствуют образованию дополнительного кристаллического каркаса межпоровых перегородок и обеспечивают их микроармирование. Интенсивность дифракционных отражений указанных соединений закономерно увеличивается с повышением содержания сульфоаломоферритов кальция, вносимых в систему с добавками. Образец на основе торфяной золы также характеризуется снижением интенсивности дифракционных отражений β - SiO_2 . Продукты твердения представлены в основном тоберморитом, гидросиликатами кальция группы CSH(I) и гидроалюмосиликатом кальция $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

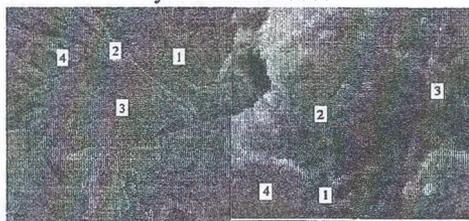
При введении в ячеистобетонную смесь шлака совместно с САФД на рентгено-

граммах фиксируется появление рефлексов гидросиликатов магнезия: $MgO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$, $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ и славикита $MgSO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3 \cdot Fe(OH)_3 \cdot 18H_2O$, которые вносят дополнительный вклад в формирование прочной структуры бетона.

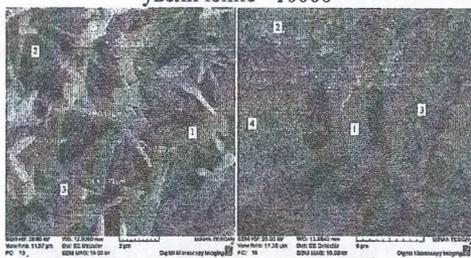
Результаты электронной микроскопии поверхности скола подтвердили сделанные выше выводы и предположения относительно изменения состава и структуры продуктов твердения модифицированного бетона (рисунок 2). Контрольный образец (рисунок 2, а) характеризуется недостаточно закристаллизованной структурой тоберморита, наличие которого подтверждается микрорентгеноспектральным анализом в точках 1–3 (среднее содержание элементов, мас. %: Ca – 29,40; Si – 25,08; Al – 0,18; O – 45,16; расчетное значение для $5CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 5H_2O$, мас. %: Ca – 27,80; Si – 23,30; O – 48,90). В структуре образца, модифицированного САФД, обнаружены игольчатые, волокнистые, пластинчатые кристаллы низкоосновных гидросиликатов кальция и их сростки (среднее содержание элементов в точках 1–4 на рисунке 2, б, мас. %: Ca – 31,14; Si – 21,55; Al – 2,43; Fe – 1,89; O – 42,82; расчетное значение для $CaO \cdot SiO_2 \cdot 0,5H_2O$ (CSH(I)), мас. %: Ca – 32,26; Si – 22,58; O – 45,16).



а увеличение $\times 5000$



б увеличение $\times 10000$



г увеличение $\times 15000$ д увеличение $\times 10000$

а – контрольный образец; б, в – образцы, модифицированные САФД; г, д – образцы на основе шлака и САФД

Рисунок 2 – Электронно-микроскопические снимки ячеистого бетона

Элементный состав гелевой фазы в точке 4 соответствует гидросульфосиликату кальция $2(2CaO \cdot SiO_2) \cdot CaSO_4 \cdot nH_2O$ с пониженным содержанием сульфат-иона, что препятствует кристаллизации этого соединения и объясняет его неэффективность как

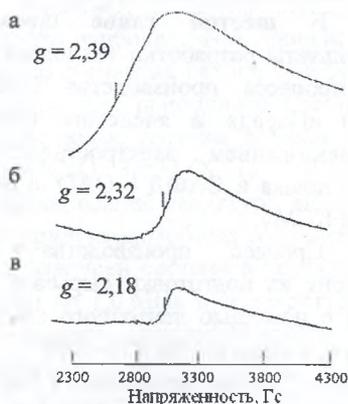
модификатора.

При введении в ячеистобетонную смесь шлака существенно изменяется морфология гидратных соединений по сравнению с контрольным образцом и образцом, модифицированным САФД. Анализ поверхности скола образца на основе шлака с добавкой САФД (рисунок 2, г, д), показал, что его структура характеризуется наличием кристаллов алюминий- и железозамещенного тоберморита в виде пластинок длиной 5–8 мкм. Среднее содержание элементов в точках 1–3 на рисунке 2, г, мас. %: Ca – 30,63; Si – 21,91; Al – 2,55; Fe – 2,28; Mg – 0,41; O – 42,21; расчетное значение для $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, мас. %: Ca – 27,80; Si – 23,30; O – 48,90.

Высокоосновные гидросиликаты кальция в ячеистом бетоне состава на основе шлака с добавкой САФД представлены субмикрористаллической фазой, а также пластинчатыми кристаллами $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и их сростками, образованными в данной системе за счет гидратации белита из портландцемента и шлака (среднее содержание элементов в точках 1–4 на рисунке 2, д, мас. %: Ca – 42,07; Si – 12,34; Al – 2,02; Fe – 5,22; Mg – 0,71; O – 37,80; расчетное значение для $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, мас. %: Ca – 42,55; Si – 14,89; O – 42,55).

Представленные результаты подтвердили сделанные в главе 3 предположения об увеличении кристаллизационной способности гидросиликатов кальция при внедрении в их состав алюминия и железа, что обеспечивает формирование игольчатых и пластинчатых кристаллов, дополнительно упрочняющих структуру продуктов твердения.

Исследование структуры ячеистого бетона методом ЭПР (рисунок 3) позволило установить, что парамагнитные центры Fe^{3+} по величине g-фактора (2,32 – для образца,



а – образец на основе шлака и САФД;
б – образец, модифицированный САФД;
в – контрольный образец

Рисунок 3 – Спектры ЭПР
ячеистого бетона

модифицированного САФД; 2,39 – для образца на основе шлака и САФД; 2,18 – для контрольного образца) можно отнести к ромбически- и аксиально-искаженным тетраэдрическим позициям, что подтверждает возможность замещения ионов кремния в кремний-кислородных тетраэдрах ионами железа, приводящего к интенсификации процессов кристаллизации в условиях гидротермальной обработки.

Изучение структуры продуктов твердения указанных выше составов ячеистого бетона, синтезированных при различных значениях избыточного давления насыщенного водяного пара и температуры в автоклаве, показало, что в модифицированных образцах процессы кристаллизации протекают быстрее, о чем свидетельствует появление уже при 0,4 МПа дифракционных отражений CSH(I) и дальнейшее характерное изменение их интенсивности. На рентгенограммах модифицированных образцов с добавкой САФД на всех

этапах автоклавной обработки фиксируются дифракционные отражения этрингитоподобных фаз, отсутствие которых у контрольного образца вызвано недостатком сульфата кальция, вносимого в систему с портландцементом.

Исследование пористости бетона с помощью электронной микроскопии позволило установить, что модифицированные образцы имеют более однородную макроструктуру и характеризуются равномерным распределением пор. Межпоровые перегородки контрольного образца толщиной 0,2–0,4 мм содержат большое количество мелких пор диаметром 0,15–0,17 мм, что снижает монолитность цементирующего вещества и прочность бетона. Результаты исследования изотерм сорбции азота (рисунок 4) показали, что минимальной величиной адсорбции (0,0215 см³/г) и удельной поверхности (19 м²/г) обладают образцы бетона на основе



Рисунок 4 — Изотермы сорбции паров азота на исследуемых образцах ячеистого бетона

по пластическому способу, формирования гранул с помощью ленточного шнекового пресса, их сушки и обжига во вращающейся печи при температуре 950–1000 °С.

Основным сырьем для производства ячеистого бетона автоклавного твердения являются известково-песчаное вяжущее, портландцемент, молотый песок, алюминиевая пудра и вода. Дополнительно предусматривается введение в сырьевую смесь САФД и очищенного от металла электросталеплавильного шлака. Технологический процесс производства модифицированного ячеистого бетона на основе шлака включает следующие основные стадии: приготовление ячеистобетонной смеси в виброгазобетоносмесителе (общее время перемешивания компонентов составляет 1,5–2 мин); вспучивание и созревание массива; резку; автоклавную обработку (избыточное давление насыщенного водяного пара — 1,0 МПа, температура — 184 °С). Введение САФД

шлака и САФД, что является следствием большей плотности цементирующего вещества межпоровых перегородок и меньшей степени их дефектности. Оптимальная микро- и макроструктура модифицированных образцов обеспечила их повышенную морозостойкость (до марки F50) и позволила снизить влажность после автоклавной обработки с 23–24 % до 15–20 %, сорбционную влажность — на 14–28 %, коэффициент теплопроводности — на 10–30 %, усадку при высыхании — на 8–10 %.

В шестой главе приводятся результаты разработки технологического процесса производства САФД в ЗАО «Парад» и ячеистого бетона с использованием электросталеплавильного шлака и САФД в ОАО «Гродненский КСМ».

Процесс производства САФД состоит из подготовки сырьевой смеси

предусмотрено в мельницу известково-песчаного вяжущего, а шлака – в виброгазобетоносмеситель одновременно с цементом.

Проведенная опытно-промышленная апробация полученных результатов в ОАО «Гродненский КСМ» показала эффективность применения сульфоминеральных добавок для повышения прочности бетона и химической активации электросталеплавильного шлака при его использовании взамен части цемента и извести (повышение прочности на сжатие – 20–50 % для бетона с классами по прочности В1,5–В2,5 при среднем коэффициенте вариации по прочности на предприятии 5 %).

Годовой экономический эффект при выпуске 300 000 м³ ячеистого бетона с использованием 30 мас. % электросталеплавильного шлака взамен цемента составит около 1000 тыс. у. е.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты и выводы

1. На основании литературных и патентных данных показана перспективность и целесообразность использования сульфоминеральных добавок, а также электросталеплавильного шлака и торфяной золы в составе автоклавного ячеистого бетона для улучшения его структуры и свойств и частичной замены энергоемких сырьевых компонентов [1–13].

2. Использование в ячеистобетонной смеси синтезированных модельных добавок, содержащих в качестве действующего вещества $3(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) \cdot \text{CaSO}_4$, $3\text{CaO} \cdot 3(0,5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot \text{CaSO}_4$, $3(\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot \text{CaSO}_4$, $2(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot \text{CaSO}_4$ показало, что наиболее эффективным является модифицирование продуктов гидросиликатного твердения бетона сульфоалюмоферритом кальция. В связи с этим на основе доступного природного и техногенного сырья при температуре 1000 °С синтезированы новые составы добавок с высоким содержанием сульфоалюмоферритов кальция $3\text{CaO} \cdot 3(x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot \text{CaSO}_4$, обеспечивающих при их гидратации микроармирование структуры межпоровых перегородок ячеистого бетона кристаллами этрингитоподобных соединений. Установлено их стабильное существование в данной вяжущей системе в условиях насыщенного водяного пара при избыточном давлении до 1,0 МПа и температуре до 184 °С, что способствует образованию дополнительного кристаллического каркаса и приводит к улучшению физико-механических свойств бетона [3–5, 14–21].

3. Установлены закономерности процесса формирования структуры модифицированного ячеистого бетона, характеризующиеся увеличением кристаллизационной способности алюминий- и железозамещенных гидросиликатов кальция различной основности ($5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) при внедрении в структуру CSH-геля ионов $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ и $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$, образовавшихся при гидролизе сульфоалюмоферрита кальция, а также ускорением процесса связывания кварца в гидросиликаты кальция за счет снижения величины диффузионного торможения реагирующих компонентов в результате повышенной степени закристаллизованности

продуктов взаимодействия в системе «Ca(OH)₂ – SiO₂ – H₂O». Показано, что с увеличением содержания алюминия и железа в составе гидросиликатов кальция происходит видимое изменение формы и размеров их кристаллов. В контрольном образце, характеризующемся высокой долей аморфной фазы в структуре, в составе тоберморита отсутствует железо при содержании алюминия 0,18 мас. %. Структура модифицированных образцов отличается повышенным уровнем закристаллизованности (содержание алюминия и железа в составе тоберморита составляет соответственно 2,48 мас. % и 0,65 мас. % при использовании РСАМ, 2,55 мас. % и 2,28 мас. % – при использовании шлака и САФД). Аналогичная закономерность повышения кристаллизационной способности при увеличении содержания алюминия и железа характерна и при формировании других низко- и высокоосновных гидросиликатов кальция [3–5, 14, 15].

4. Разработан эффективный способ химической активации электросталеплавильного шлака сульфалоомоферритной добавкой в условиях щелочной среды при автоклавной обработке, позволивший обеспечить гидратацию малоактивных или инертных в обычных условиях твердения минералов (ларнита β-2CaO · SiO₂, шеннонита γ-2CaO · SiO₂, мервинита 3CaO · MgO · 2SiO₂, монтичеллита MgO · CaO · SiO₂, ранкинита 3CaO · 2SiO₂) и предотвратить силикатный распад (модификационный переход β-2CaO · SiO₂ → γ-2CaO · SiO₂) при запаривании бетона и его последующей эксплуатации [5, 6, 14, 15, 21].

5. Разработаны новые составы ячеистого бетона с марками по плотности D300–D500 с модифицированной структурой продуктов твердения, обеспечившие повышение прочности на сжатие в 1,5 раза, снижение влажности после автоклавной обработки с 23–24 % до 15–20 %, сорбционной влажности – на 14–28 %, коэффициента теплопроводности – на 10–30 %, усадки при высыхании – на 8–10 % [14, 15].

6. Разработаны технологические схемы производства сульфалоомоферритной добавки в ЗАО «Парад» и модифицированного ячеистого бетона с использованием электросталеплавильного шлака и САФД в ОАО «Гродненский КСМ». Расчетный годовой экономический эффект при выпуске 300 000 м³ ячеистого бетона с заменой 30 мас. % цемента на шлак 980–1047 тыс. у. е.

Рекомендации по практическому использованию

Результаты опытно-промышленной апробации в ЗАО «Парад», ОАО «Минский КСИ», ОАО «Березовский КСИ», ОАО «Гродненский КСМ» показали возможность и целесообразность организации производства сульфалоомоферритных добавок по пластичному способу и модифицированного ими автоклавного ячеистого бетона на основе очищенного от металла электросталеплавильного шлака с целью получения материала с пониженной плотностью и высокими физико-механическими показателями при снижении расхода дорогостоящих сырьевых компонентов (известки и цемента). Замена энергоемких сырьевых компонентов ячеистобетонной смеси (известки – на 20–70 %, цемента – на 20–100 %) на электросталеплавильный шлак при его комплексной химической активации позволит получить бетон с повышенной на 20–50 % прочностью, маркой по морозостойкости F50 и другими улучшенными физико-механическими и теплофизическими свойствами [19–21].

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи

1. Мечай, А.А. Технология переработки фосфогипса на высокообжиговые гипсовые вяжущие и сульфоалюминатный модификатор для растворов и бетонов / А.А. Мечай, М.В. Новик, Е.И. Барановская, А.А. Сакович, А.Ф. Минаковский // *Строительная наука и техника*. – 2009. – № 5. – С. 64–69.
2. Барановская, Е.И. Получение автоклавного газобетона с улучшенными физико-механическими свойствами / Е. И. Барановская, А.А. Мечай // *Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в*. – 2009. – № 3 (141). – С. 84–87.
3. Мечай, А.А. Формирование состава и структуры продуктов гидросиликатного твердения в присутствии сульфоминеральных добавок / А.А. Мечай, Е.И. Барановская // *Цемент и его применение*. – 2010. – № 5. – С. 128–133.
4. Мечай, А.А. Модифицирование структуры продуктов гидросиликатного твердения ячеистого бетона сульфоалюмоферритными добавками / А.А. Мечай, Е.И. Барановская // *Цемент и его применение*. – 2011. – № 5. – С. 140–143.
5. Мечай, А.А. Структура и свойства модифицированного ячеистого бетона на основе электросталеплавильного шлака / А.А. Мечай, Е.И. Барановская // *Строительная наука и техника*. – 2011. – № 5 (38). – С. 40–44.
6. Мечай, А.А. Автоклавный ячеистый бетон с использованием электросталеплавильного шлака / А.А. Мечай, Е. И. Барановская, С.В. Ласанкин // *Труды БГТУ*. – 2011. – № 3: *Химия и технология неорган. в-в*. – С. 40–44.

Материалы конференций

7. Мечай, А.А. Сульфоалюминатный модификатор для получения высокопрочного теплоизоляционного ячеистого бетона / А.А. Мечай, Е.И. Барановская // *Сб. науч. тр. / Приднепр. гос. акад. строит. и архитект.* – Днепропетровск, 2007. – Вып. 3: *Теория и практика производства и применения ячеистого бетона в строительстве*. – С. 124–129.
8. Барановская, Е. И. Применение торфяной золы в производстве автоклавного ячеистого бетона / Е. И. Барановская // *Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 19–20 нояб. 2008 г. / Белорус. гос. технол. ун-т; редкол.: И.М. Жарский [и др.]*. – Минск, 2008. – С. 55–59.
9. Baranouskaya, K. Wärmeschutzporenbeton von hoher Festigkeit / K. Baranouskaya, A. Miatschei // *Ibausil: 17. Internationale Baustofftagung, Weimar, 23–26 Sept., 2009 / Bauhaus-Univ.* – Weimar, 2009. – Bd. 2. – S. 1199–1201.
10. Барановская, Е.И. Применение химических добавок в производстве автоклавного газобетона / Е.И. Барановская, А.А. Мечай // *Сб. науч. тр. / Приднепр. гос. акад. строит. и архитект.* – Днепропетровск, 2009. – Вып. 4: *Строительство, материаловедение, машиностроение. Сер.: Теория и практика производства и применения ячеистого бетона в строительстве*. – С. 278–282.
11. Барановская, Е. И. Ресурсосберегающие технологии автоклавных материалов / Е. И. Барановская, А.А. Мечай // *Новейшие достижения в области импортоза-*

мещения в химической промышленности и производстве строительных материалов: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 25–27 нояб. 2009 г. / Белорус. гос. технол. ун-т; редкол.: И.М. Жарский [и др.]. – Минск, 2009. – С. 384–387.

12. Барановская, Е. И. Использование железосодержащих отходов в производстве автоклавного ячеистого бетона / Е. И. Барановская, А.А. Мечай // Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 23–26 нояб. 2010 г. / Белорус. гос. технол. ун-т; редкол.: И.М. Жарский [и др.]. – Минск, 2010. – С. 161–164.

13. Барановская, Е. И. Модифицирование структуры ячеистого бетона с целью улучшения его физико-механических и теплофизических свойств / Е. И. Барановская, А.А. Мечай // Молодежный инновационный форум «ИНТРИ-2010»: материалы секционных заседаний, Минск, 29–30 нояб. 2010 г. / ГУ «БелИСА»; под общ. ред. И.В. Войтова – Минск, 2010. – С. 108–109.

14. Мечай, А.А. Модифицированный автоклавный ячеистый бетон на основе электросталеплавильного шлака / А.А. Мечай, Е.И. Барановская // Проблемы современного бетона и железобетона: материалы III Междунар. симпоз., Минск, 9–11 нояб. 2011 г.: в 2 т. / РУП «Институт БелНИИС»; редкол.: М.Ф. Марковский [и др.]. – Минск, 2011. – Т. 2. – С. 369–387.

15. Барановская, Е. И. Особенности структуры модифицированного ячеистого бетона на основе электросталеплавильного шлака / Е. И. Барановская // Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 23–24 нояб. 2011 г. / Белорус. гос. технол. ун-т; редкол.: И.М. Жарский [и др.]. – Минск, 2011. – С. 46–53.

Тезисы докладов

16. Барановская, Е.И. Теплоизоляционный ячеистый бетон повышенной прочности / Е.И. Барановская, А.А. Мечай // I Междунар. (III Всеукраинская) конф. студентов, аспирантов и молодых ученых по химии и химической технологии, Киев, 23–25 апр. 2008 г.: сб. тез. докл. участников / Национальный техн. ун-т Украины; редкол.: А.В. Гайдай [и др.]. – Киев, 2008. – С. 218.

17. Барановская, Е.И. Технология получения теплоизоляционного ячеистого бетона / Е. И. Барановская, А.А. Мечай // Научоемкие химические технологии – 2008: тез. докл. XII Междунар. науч.-практ. конф., Волгоград, 9–11 сент. 2008 г. / Волгогр. гос. техн. ун-т; редкол.: В.С. Тимофеев [и др.]. – Волгоград, 2008. – С. 215–216.

18. Барановская, Е.И. Технология получения теплоизоляционного ячеистого бетона повышенной прочности / Е.И. Барановская // II Междунар. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых по химии и химической технологии, Киев, 22–24 апр. 2009 г.: сб. тез. докл. участников / Национальный техн. ун-т Украины; редкол.: А.В. Гайдай [и др.]. – Киев, 2009. – С. 199.

Патенты Республики Беларусь

19. Смесь для изготовления изделий из ячеистого бетона: пат. 12439 Республики Беларусь, МПК6 C04 B 38/02 / А.А. Мечай, Е.И. Барановская, А.А. Сакович;

Белорус. гос. технол. ун-т. – № а 20080896; заявл. 08.07.08; опубл. 30.10.09 // Афіцыйны бюлетэнь / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2009. – № 5 (70). – С. 76.

20. Смесь для изготовления ячеистого бетона автоклавного твердения: пат. 15757 Республики Беларусь, МПК6 С04 В 38/02 / А.А. Мечай, Е.И. Барановская; Беларус. гос. технол. ун-т. – № а 20101609; заявл. 11.11.10; опубл. 30.04.12 // Афіцыйны бюлетэнь / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2012. – № 2 (85). – С. 104.

21. Смесь для изготовления ячеистого бетона: пат. 16510 Республики Беларусь, МПК6 С04 В 38/02, С 04 В 18/14 / А.А. Мечай, Е.И. Барановская, С.В. Ласанкин; Беларус. гос. технол. ун-т. – № а 20110522; заявл. 21.04.11; опубл. 09.08.12 // Афіцыйны бюлетэнь / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2012. – № 5 (88). – С. 79–80.

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'Мечай', is located in the upper right quadrant of the page. The signature is stylized and cursive.

Бараноўская Кацярына Іванаўна

Аўтаклаўны ячэйсты бетон павышанай трываласці з мадыфікаванай структурай прадуктаў гідрасілікатнага цвярдзення

Ключавыя словы: ячэйсты бетон, мадыфікуючая дабаўка, электрасталеплавільны шлак, тарфяны попел, хімічная актывацыя, мікраструктура, крышталізацыя, этрынгіт, табермарыт, гідратэрмальнае цвярдзенне, уласцівасці, тэхналагічны працэс.

Мэта работы – распрацоўка саставаў мадыфікаванага ячэйстага бетону з зададзенымі фізіка-механічнымі і цеплафізічнымі характарыстыкамі пры частковай замене энэргаёмстых сыравінных кампанентаў на тэхнагенную сыравіну.

Метады даследавання – рэнтгенафазавы аналіз, дыферэнцыяльна-тэрмічны аналіз, сканіруючая электронная мікраскапія, электронна-зондавы мікрааналіз, ІЧ-спектраскапія, электронны парамагнітны рэзананс, параметрычны аналіз.

Распрацаваны саставы мадыфікуючых дабавак з высокім змяшчэннем сульфаалюмаферытаў кальцыю $3\text{CaO} \cdot 3(x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot \text{CaSO}_4$, якія забяспечваюць пры іх гідратацыі мікраармаванне структуры прадуктаў гідрасілікатнага цвярдзення бетону крышталямі этрынгітападобных злучэнняў, і даказана магчымасць іх стабільнага існавання ва ўмовах насычанай вадзяной пары пры залішнім ціску да 1,0 МПа і тэмпературы да 184 °С. Устаноўлены заканамернасці працэсу фарміравання структуры мадыфікаванага ячэйстага бетону, якія характарызуюцца павелічэннем крышталізацыйнай здольнасці алюміній- і жалезазамешчаных гідрасілікатаў кальцыю рознай асноўнасці, а таксама паскарэннем працэсу звязвання кварцу ў гідрасілікаты кальцыю за кошт зніжэння велічыні дыфузійнага тармажэння рэагуючых кампанентаў у сістэме «Ca(OH)₂ – SiO₂ – H₂O». Паказана, што хімічная актывацыя шлаку сульфаалюмаферытнай дабаўкай ва ўмовах шчолачнага асяроддзя пры аўтаклаўнай апрацоўцы дазваляе прадухіліць сілікатны распад і забяспечыць гідратацыю малаактыўных і інертных у звычайных умовах цвярдзення мінералаў. Эксперыментальныя вынікі распрацоўкі саставаў ячэйстага бетону з мадыфікаванай структурай прадуктаў яго цвярдзення дазволілі павысіць яго трываласць на сцісканне у 1,5 разу, знізіць вільготнасць пасля аўтаклаўнай апрацоўкі з 23–24 % да 15–20 %, сарбцыйную вільготнасць – на 14–28 %, каэфіцыент цеплаправоднасці – на 10–30 %, усадку пры высыханні – на 8–10 %.

Распрацаваны тэхналагічныя схемы вытворчасці сульфаалюмаферытнай дабаўкі ў ЗАТ «Парад» і мадыфікаванага ячэйстага бетону з выкарыстаннем электрасталеплавільнага шлаку і САФД у дачыненні да вытворчых умоваў ААТ «Гродзенскі КБМ».

Галіна прымянення вынікаў дысертацыі – прамысловасць будаўнічых матэрыялаў.

Барановская Екатерина Ивановна

Автоклавный ячеистый бетон повышенной прочности с модифицированной структурой продуктов гидросиликатного твердения

Ключевые слова: ячеистый бетон, модифицирующая добавка, электросталеплавильный шлак, торфяная зола, химическая активация, микроструктура, кристаллизация, этtringит, тоберморит, гидротермальное твердение, свойства, технологический процесс.

Цель работы – разработка составов модифицированного ячеистого бетона с заданными физико-механическими и теплофизическими характеристиками при частичной замене энергоемких сырьевых компонентов на техногенное сырье.

Методы исследования – рентгенофазовый анализ, дифференциально-термический анализ, сканирующая электронная микроскопия, электронно-зондовый микроанализ, ИК-спектроскопия, электронный парамагнитный резонанс, порометрический анализ.

Разработаны составы модифицирующих добавок с высоким содержанием сульфалоомоферритов кальция $3\text{CaO} \cdot 3(x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot \text{CaSO}_4$, обеспечивающих при их гидратации микроармирование структуры продуктов гидросиликатного твердения бетона кристаллами этtringитоподобных соединений, и доказана возможность их стабильного существования в условиях насыщенного водяного пара при избыточном давлении до 1,0 МПа и температуре до 184 °С. Установлены закономерности процесса формирования структуры модифицированного ячеистого бетона, характеризующиеся увеличением кристаллизационной способности алюминий- и железозамещенных гидросиликатов кальция различной основности, а также ускорением процесса связывания кварца в гидросиликаты кальция за счет снижения величины диффузионного торможения реагирующих компонентов в системе « $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ». Показано, что химическая активация шлака сульфалоомоферритной добавкой в условиях щелочной среды при автоклавировании позволяет предотвратить силикатный распад и обеспечить гидратацию малоактивных и инертных в обычных условиях твердения минералов. Экспериментальные результаты разработки составов ячеистого бетона с модифицированной структурой продуктов его твердения позволили повысить его прочность на сжатие в 1,5 раза, снизить влажность после автоклавной обработки с 23–24 % до 15–20 %, сорбционную влажность – на 14–28 %, коэффициент теплопроводности – на 10–30 %, усадку при высыхании – на 8–10 %.

Разработаны технологические схемы производства сульфалоомоферритной добавки в ЗАО «Парад» и модифицированного ячеистого бетона с использованием электросталеплавильного шлака и САФД применительно к производственным условиям ОАО «Гродненский КСМ».

Область применения результатов диссертации – промышленность строительных материалов.

SUMMARY

Baranouskaya Katsiaryna Ivanauna

The autoclaved aerated concrete with increased strength and modified structure of hydrosilicate hardening products

Key words: aerated concrete, modifying additive, electric steelmaking slag, peat ash, chemical activation, microstructure, crystallization, ettringite, tobermorite, hydrothermal hardening, properties, engineering process.

The purpose of the work is the development of modifying aerated concrete compositions with specified physical and mechanical and thermalphysic characteristics by changing the composition of its hardening products including the usage of anthropogenic raw material.

Research methods – radiophase analysis, differential thermal analysis, scanning electron microscopy, electron probe microanalysis, infrared spectroscopy, electron spin resonance, poremtric analysis.

The compositions of modifying additives with high concentration of sulfoalumoferrites of calcium were developed. The hydration of these compounds leads to microreinforcing of the structure of products of hydrothermal concrete hardening by the crystals of ettringite similar compounds. It was proved that the stable existence of ettringite similar compounds when there is saturated wet vapor and overpressure under 1,0 MPa and the temperature under 184 °C is possible. The regularities of forming process of the structure of modifying aerated concrete characterized by the increase of crystal capacity of aluminum and ferroreplaced hydrosilicates of calcium of different basicity and also acceleration of the bonding process of quartz into hydrosilicates of calcium at the expense of depression of diffusion braking of the system reacting components «Ca(OH)₂ – SiO₂ – H₂O». It was proved that chemical activation of slag by sulfoalumoferrite additive when there is alkaline medium and high-pressure steam treatment allows to prevent silicate disintegration and provide hydration of low-activity and inert minerals in normal conditions. Experimental results of the development of aerated concrete compositions with modifying structure of its hardening products allowed to increase its compressive strength in 1,5 times, reduce humidity after high-pressure steam treatment from 23–24 % to 15–20 %, sorption humidity is down 14–28 %, coefficient of heat conductivity is down 10–30 %, drying shrinkage is down 8–10 %.

Production technological schemes of sulfoalumoferrite additive (SAFA) in closed corporation “Parad” and modifying aerated concrete with the usage of electric steelmaking slag and SAFA with regard to technological environment of public corporation “Grodno building material plant”.

The building materials industry is the field of application of dissertation results.

Научное издание

Барановская Екатерина Ивановна

**АВТОКЛАВНЫЙ ЯЧЕИСТЫЙ БЕТОН ПОВЫШЕННОЙ ПРОЧНОСТИ
С МОДИФИЦИРОВАННОЙ СТРУКТУРОЙ ПРОДУКТОВ
ГИДРОСИЛИКАТНОГО ТВЕРДЕНИЯ**

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук
по специальности 05.17.11 – технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

Ответственная за выпуск Е.И. Барановская

Подписано в печать 13.03.2013. Формат 60×84 1/16.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 1,5. Уч.-изд. л. 1,5.

Тираж 60 экз. Заказ 76.

Издатель и полиграфическое оформление:

УО «Белорусский государственный технологический университет».

ЛИ № 02330/0549423 от 08.04.2009.

ЛП № 02330/0150477 от 16.01.2009.

Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.