

А. А. Мечай, ст. преподаватель; Е. Н. Конанович, студент

**ПОЛУЧЕНИЕ КАРБОНАТНОГО ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕРМООБРАБОТАННОГО ДОЛОМИТА**

The results of researches of the carbonaceous cements intercalating 5–25% of dolomite which is heat-treated at 100–500°C are given in article. Some physical-mechanical properties of obtained cements are investigated. The opportunity of increase of the manufacture of this cement without increase of the capacities of a cement clinker production is proved.

В настоящее время в Республике Беларусь по причине постоянного увеличения объема строительства имеет место острый дефицит цемента. Ежегодное производство цемента составляет около 2,5 млн. т, а потребность строительной индустрии – свыше 3 млн. т. К тому же часть цемента экспортируется в страны Европейского Союза. В связи с этим в нашей стране планируется введение новых производственных мощностей на ПРУП «Белорусский цементный завод», ПРУП «Кричевцементношифер», ОАО «Любанский КСМ».

Одним из вариантов увеличения выпуска портландцемента является производство добавочных цементов, которые по своим строительно-техническим и физико-механическим свойствам не уступают традиционным бездобавочным. В Республике Беларусь в небольшом объеме производятся цементы с добавкой трепела и гранулированного доменного шлака (до 20%). Основной проблемой при их использовании является пониженный темп набора прочности в ранние сроки твердения, хотя марка таких цементов по прочности не уступает бездобавочным цементам (400 и 500). В связи с этим добавочные цементы не пользуются популярностью у потребителей. На основании вышеизложенного особую актуальность приобретает возможность увеличения выпуска цемента за счет снижения в его составе доли клинкера, который к тому же является чрезвычайно энергоемким компонентом (температура его обжига составляет около 1450°C). При этом свойства таких цементов не должны уступать свойствам бездобавочных цементов.

Из литературных данных известны портландцементы, содержащие в своем составе кроме традиционных компонентов (клинкер и добавка природного гипса) также термообработанный мел или известняк [1–3]. При использовании указанных добавок, предварительно высушенных при температуре 350–450°C, в составе цемента, полученного путем совместного помола, прочностные характеристики цементного камня не ухудшаются, а в ряде случаев выше по сравнению с бездобавочным цементом. Дозировка термообработанных карбонат-

ных пород составляла 5–30% от массы вяжущего, что позволяло в значительной степени экономить дорогостоящий клинкер и увеличить объем производства цемента без увеличения мощностей по выпуску цементного клинкера. В то же время введение в состав цемента карбонатных пород, высушенных при более низких температурах (100–150°C), привело к значительному ухудшению прочностных показателей цементного камня.

Согласно литературным данным, а также исследованиям, проведенным на кафедре ХТВМ, термообработанные карбонатные породы, введенные в состав цемента, не являются инертными материалами и активно участвуют в процессах гидратации и твердения цементного камня. Это связано прежде всего с увеличением поверхностной энергии этих материалов в температурном диапазоне 350–450°C и возникновением брэнстедовских и льюисовских активных центров на поверхности частиц. В процессе гидратации цемента происходит образование гидрокарбоалюмината кальция состава $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, который кристаллизуется в виде гексагональных пластин, хорошо срастающихся между собой и с гидросиликатной матрицей цементного камня. За счет этого происходит упрочнение и уплотнение твердеющей системы. Образование гидрокарбоалюмината кальция происходит особенно интенсивно при использовании карбонатных пород, термообработанных в определенном диапазоне температур. Исследование процессов гидратации и твердения чистых специально синтезированных клинкерных минералов с добавкой термообработанного мела показало, что степень гидратации алита и белита значительно повышается, а прочность продуктов гидратации с карбонатной добавкой выше прочности бездобавочной твердеющей системы в 1,3–1,8 раза, что объясняется, по-видимому, образованием в цементном камне гидрокарбосиликатов кальция.

В Республике Беларусь месторождения известняка отсутствуют, а имеющиеся огромные месторождения мелов характеризуются высокой карьерной влажностью (до 35%), что предполагает значительные затраты тепловой энер-

тви на сушку. Кроме того, мел является рыхлой породой и склонен к налипанию на внутреннюю поверхность оборудования, что крайне усложняет процесс дозирования и сушки. В связи с этим значительный интерес представляет возможность использования для получения карбонатных цементов белорусского доломита месторождения «Руба» Витебской области. Доломит содержит в качестве основного компонента двойной карбонат $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ и является плотной породой с небольшой карьерной влажностью (около 5–8%). Введение в состав цемента термообработанного доломита предположительно может привести к образованию в твердеющей системе аналогичного соединения вероятного состава $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$.

В настоящее время молотый доломит используется в составе цементных бетонов в качестве микрозаполнителя для уплотнения структуры твердеющей системы. Данный микрозаполнитель не является инертным и влияет, по всей видимости, на процессы гидратации и твердения цементного камня [4, 5].

Методика эксперимента включала в себя термообработку дробленого доломита при различных температурах в течение 15 мин, получение цемента путем совместного помола портландцементного клинкера, доломита и природного гипса до остатка на сите № 008 в пределах 8–10%, затворение полученного цемента при водоцементном отношении 0,25 и формование образцов в формах с размером кубиков $2 \times 2 \times 2$ см. Твердение в первые сутки происходило на воздухе, затем формы расплублили, а образцы поместили в воду. Прочность образцов определяли в возрасте 1, 3 и 28 сут. Результаты испытания цементного камня на прочность при сжатии представлены в табл. 1.

Анализ данных табл. 1 показывает, что прочность цементного камня с добавкой доломита в возрасте 1 и 3 сут ниже прочности контрольного образца. Тем не менее некоторые составы в возрасте 28 сут не уступают бездобавочному цементному камню и даже превосходят его. Оптимальной в большинстве случаев является температура обработки доломита 400°C . В связи с этим была предпринята попытка повысить прочность цементного камня в начальные сроки твердения путем увеличения времени термообработки доломита с 15 до 30 мин, что вполне реально осуществить во вращающейся печи. Результаты исследований представлены в табл. 2.

Таблица 1
Зависимость прочности цементного камня от дозировки доломита и температуры его обработки

Содержание доломита, мас.%	Температура обработки, $^\circ\text{C}$	Прочность при сжатии, МПа, в возрасте, сут		
		1	3	28
5	100	23,2	53,4	63,2
	200	21,9	40,5	58,2
	300	28,0	47,2	66,3
	400	28,8	48,4	72,7
	500	21,3	47,4	70,5
10	100	20,47	54,7	69,9
	200	21,3	35,4	61,3
	300	28,5	45,5	76,4
	400	31,1	34,7	90,3
	500	14,4	45,2	62,4
15	100	17,5	35,7	66,8
	200	20,2	21,8	49,3
	300	23,7	39,6	90,1
	400	20,1	25,3	69,8
	500	18,6	41,3	66,0
20	100	6,3	29,6	48,9
	200	7,4	32,7	48,3
	300	21,3	32,9	66,3
	400	21,9	40,8	71,0
	500	13,5	36,2	49,3
25	100	11,1	36,0	48,5
	200	10,6	34,2	40,1
	300	12,7	39,3	59,8
	400	19,0	40,7	68,9
	500	11,4	28,4	38
Контрольный образец (бездобавочный цемент)		26,0	47,4	67,4

Таблица 2
Зависимость прочности цементного камня от дозировки доломита, обработанного при 400°C в течение 30 мин

Содержание доломита, мас.%	Прочность при сжатии, МПа, в возрасте, сут			
	1	3	28	
5	24,6	65,1	74,0	
10	26,6	69,6	90,4	
15	26,4	59,2	85,0	
20	17,1	58,4	81,1	
25	16,3	50,3	70,1	
Контрольный образец (бездобавочный цемент)		26,0	47,4	67,4

Как видно из табл. 2, при увеличении времени термообработки значительно повысилась прочность образцов в возрасте 3 и 28 сут, и во всех случаях она превышает прочность кон-

контрольного образца. Оптимальная дозировка доломита в цементе составляет 10–20%.

Исследование других физико-механических и строительно-технических свойств полученных карбонатных цементов показало, что их водопотребность снижается до 23–23,5% (у контрольного образца – 24,5%), а сроки схватывания находятся в пределах, допустимых стандартом (табл. 3).

Нормальная густота, сроки схватывания и равномерность изменения объема определялись на цементном тесте, а прочность на сжатие и на изгиб – на стандартных образцах-балочках размером 40×40×160 мм, изготовленных из раствора с соотношением цемента и песка 1 : 3 при водоцементном отношении 0,4.

Таблица 3
Свойства карбонатных
и бездобавочного цементов

Показатель	Состав цемента		
	86% клинкера; 4% природного гипса; 10% термообработанного доломита	81% клинкера; 4% природного гипса; 15% термообработанного доломита	96% клинкера; 4% природного гипса (контрольный образец)
Нормальная густота, %	23,5	23	24,5
Сроки схватывания, ч-мин:			
начало	1–45	2–15	1–30
конец	4–00	4–30	3–45
Равномерность изменения объема	норма	норма	норма
Предел прочности при изгибе, МПа, в возрасте, сут:			
1	3,4	3,0	2,4
3	5,1	4,5	3,9
28	5,5	5,1	4,2
Предел прочности при сжатии, МПа, в возрасте, сут:			
1	13,6	14,1	13,8
3	32,4	28,9	24,8
28	44,1	42,3	35,2
Предел прочности при пропаривании, МПа	28,6	27,5	22,2

Данные, представленные в табл. 3, свидетельствуют о значительном повышении прочности на изгиб стандартных образцов с добавкой термообработанного доломита по сравнению с контрольным образцом. Равномерность изменения объема находится в пределах нормы. Кроме того, цементы с добавкой доломита хорошо работают при тепло-влажностной обработке, что немаловажно при пропаривании изделий из бетона и железобетона.

При изменении дозировки термообработанного доломита в цементе (от 5 до 25%) можно варьировать его физико-механические и строительно-технические свойства, в частности, прочность, срок схватывания, водопотребность.

Цементы с добавкой доломита имеют также повышенную морозостойкость и стойкость к агрессивным средам (при углекислотной и сульфатной коррозии).

Результаты исследований показали возможность увеличения выпуска цемента за счет введения в его состав термообработанного доломита на 10–25% или на 250–600 тыс. т в год. Термообработка доломитового щебня может быть осуществлена в коротких вращающихся (например, в известковых) либо в туннельных печах.

Литература

1. Кузьменков М. И., Куницкая Т. С. Вяжущие вещества и технология производства изделий на их основе. – Мн.: БГТУ, 2003. – 212 с.
2. Здоров А. И. Минеральные добавки в цемент и их эффективное использование // Цемент. – 1991. – № 1–2. – С. 24–27.
3. Крылова А. В., Крылов С. Т. Исследования возможности использования карбонатных отходов сахарного производства (дефеката) в строительстве // Современные проблемы строительного материаловедения: Материалы докл. Междунар. науч.-техн. конф. – Казань, 1996. – С. 71–73.
4. Мчедлов-Петросян О. П., Тандилова О. Б., Порозова М. П. Эффективность введения известняка в пуццолановые и шлаковые цементы // Цемент. – 1991. – № 5–6. – С. 13–16.
5. Кудяков А. И., Хеннинг О. Влияние карбонатных заполнителей на гидратацию портландцемента в бетоне // Известия вузов. Сер. стро-во и архитектура. – М., 1983. – № 11. – С. 69–72.