

УДК 666.973.6/691.542

Е. И. Барановская¹, А. А. Мечай¹, А. Т. Волочко², С. Гусаров²¹Белорусский государственный технологический университет
Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДОБАВКИ ДОЛОМИТА В ТЕХНОЛОГИИ
АВТОКЛАВНОГО ЯЧЕИСТОГО БЕТОНА**

В качестве карбонатной добавки в ячеистый бетон автоклавного твердения в работе использовали отсеб от дробления доломитовых пород, который вводили на стадии помола песчаного шлама. Добавка вводилась взамен 10–30 мас. % цемента. Исследованы показатели, характеризующие реологические свойства полученных ячеисто-бетонных смесей (растекаемость по Суттарду, время вспучивания массива, время до набора пластической прочности). Установлено, что при дозировке добавки доломита 15–30% от массы цемента сокращается время вспучивания массива с 11 мин для контрольного состава до 7–9 мин, время до набора пластической прочности – со 130 мин до 114–125 мин. Однако такое изменение параметров ячеисто-бетонной смеси не является существенным и, соответственно, не требуется ее корректировка по составу. Результаты исследования основных физико-механических свойств показали, что при содержании добавки доломита 15–25% от массы цемента коэффициент конструктивного качества бетона увеличивается в 1,15–1,40 раза по сравнению с контрольным образцом. Это объясняется изменением состава и структуры продуктов гидросиликатного твердения в присутствии карбонатов. Показано, что введение доломита вызывает изменение морфологии гидратных соединений, а микроструктура бетона характеризуется высоким содержанием игольчатых и волокнистых кристаллов гидросиликатов кальция, что способствует уплотнению и упрочнению материала межпоровой перегородки и позволит получить материал с требуемыми физико-механическими свойствами.

Ключевые слова: автоклавный ячеистый бетон, доломит, портландцемент, реологические свойства, песчаный шлам, структура, гидросиликаты кальция, физико-механические свойства.

Для цитирования: Барановская Е. И., Мечай А. А., Волочко А. Т., Гусаров С. Использование добавки доломита в технологии автоклавного ячеистого бетона // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2022. № 2 (259). С. 94–99.

Ye. I. Baranovskaya¹, A. Miachai¹, A. T. Volochko², S. Husarau²¹Belarusian State Technological University
Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus**THE USE OF DOLOMITE ADDITIVES IN AUTOCLAVED AERATED
CONCRETE TECHNOLOGY**

Screenings of dolomite rocks were used as a carbonate additive in autoclaved aerated concrete, which was added at the stage of grinding sandy sludge. The additive content was 10–30 wt.% of cement. The rheological properties of aerated concrete mixtures (spreadability according to Suttard, the time of swelling of the massif, the time to the set of plastic strength) were studied. It has been established that at a dosage of dolomite additive of 15–30 wt.% of cement, the swelling time of the massif is reduced from 11 min for the control composition to 7–9 min, the time to plastic strength is reduced from 130 min to 114–125 min. However, such a change in the parameters of the aerated concrete mixture is not significant and, accordingly, its composition is not required to be adjusted. The results of the study of the main physical and mechanical properties showed that at a dosage of dolomite additive of 15–25 wt.% of cement, the coefficient of constructive quality of concrete increases by 1.15–1.40 times compared to the control sample, which is explained by a change in the composition and structure of hydrosilicate hardening products in the presence of carbonates. It is shown that the adding of dolomite leads to a change in the morphology of hydrate compounds, and the microstructure of concrete is characterized by a high content of needle and fibrous crystals of calcium silicate hydrate, which contributes to the compaction and strengthening of the material of the interpore wall and will allow to obtain a material with the required physical and mechanical properties.

Key words: autoclaved aerated concrete, dolomite, portland cement, rheological properties, sand sludge, structure, calcium silicate hydrate, physical and mechanical properties.

For citation: Baranovskaya Ye. I., Miachai A., Volochko A. T., Husarau S. The use of dolomite additives in autoclaved aerated concrete technology. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2022, no. 2 (259), pp. 94–99 (In Russian).

Введение. Технология автоклавного ячеистого бетона предусматривает использование в качестве вяжущих веществ извести и цемента, в качестве кремнеземистого компонента – кварцевого песка. Однако нормативно-технической документацией допускается применение и других материалов, обеспечивающих получение бетонов, которые по своим свойствам удовлетворяют требованиям стандартов. Одним из актуальных направлений развития технологии строительных материалов является экономия материальных и энергетических ресурсов, что возможно за счет вовлечения местного сырья и отходов различных производств. Известно [1–4] производство и использование карбонатных цементов в различных технологиях, в том числе для повышения долговечности автоклавного ячеистого бетона. Доступным сырьем в наших условиях является доломит. В составе ячеисто-бетонных смесей указанная добавка не считается инертным компонентом и участвует в процессах твердения, начиная со стадии созревания массива и далее при гидротермальной обработке в автоклаве. Опыт ЗАО «Могилевский КСИ» показывает, что добавка доломита не приводит к ухудшению свойств ячеисто-бетонных изделий и позволяет снизить расход цемента до 30 мас. %. Однако на предприятии используют доломитовую муку, являющуюся товарным продуктом и имеющую достаточно высокую стоимость по сравнению с отсевом от дробления доломитовых пород, который целесообразно вводить в мельницу песчаного шлама.

Использование карбонатных пород (известняков, доломитов, мрамора и др.) в качестве заполнителей в составе тяжелых цементных бетонов и неавтоклавного пенобетона достаточно известно, а результаты научных исследований в указанном направлении представлены в многочисленных публикациях [1–6]. Авторами [4–7] установлено, что карбонатные породы не являются инертными компонентами и обеспечивают высокую прочность зоны контакта заполнителя с цементным камнем за счет изменения состава и структуры продуктов твердения. В результате взаимодействия трехкальциевого алюмината с карбонатом кальция могут образовываться гидрокарбоалюминаты кальция переменного состава, а также в твердеющей системе возможно образование гидрокарбоната кальция $\text{CaCO}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \times \text{H}_2\text{O}$, таумасита – гидросульфокарбосиликата кальция состава $\text{CaSiO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$. Образование указанных соединений может приводить к возникновению дополнительных напряжений в структуре бетона. Поэтому, несмотря на положительное влияние карбонатных добавок на прочностные свойства материала, не менее важен вопрос его долговечности.

Так как ячеисто-бетонная смесь является более сложной многокомпонентной системой, научный интерес представляют исследования влияния карбонатных добавок на реологические свойства сырьевых смесей и физико-механические свойства готовых изделий во взаимосвязи с особенностями формирования состава и структуры новообразований на всех стадиях технологического процесса.

Цель работы – исследование влияния добавки доломита на реологические свойства ячеисто-бетонных смесей и физико-механические свойства бетона.

Основная часть. Наиболее технологичными смесями, корректировку которых удобно производить в лабораторных условиях, являются смеси, рассчитанные на получение ячеистого бетона со средней плотностью 400–500 кг/м³. В качестве сырьевых материалов для получения указанных ячеисто-бетонных смесей в соответствии с СТБ 1570-2005 использовали портландцемент марки М500, отвечающий требованиям ГОСТ 10178–85 и СТБ ЕН 197-1, известь негашеную кальциевую с содержанием активных СаО и MgO 70–90 мас. %. В качестве кремнеземистого компонента для приготовления известково-песчаного вяжущего и песчаного шлама применяли песок по ГОСТ 8736–2014 и СТБ 1727-2007 с содержанием кварца (несвязанного SiO₂) не менее 70 мас. %. Для получения поровой структуры ячеистого бетона применяли алюминиевую пудру ПАП-2, обеспечивающую заданную среднюю плотность и требуемые физико-механические показатели ячеистого бетона.

В качестве карбонатной добавки использовали отсев от дробления доломитовых пород ОАО «Доломит», который вводили в состав ячеисто-бетонных смесей на стадии помола песчаного шлама. Добавка вводилась взамен 10–30 мас. % цемента. В качестве контрольных в работе были приняты бездобавочные образцы.

Формование изделий осуществляли литьевым способом в разъемных металлических формах 70×70×70 мм при водотвердом отношении смеси (В / Т) 0,6, гидротермальную обработку образцов проводили в лабораторном автоклаве при избыточном давлении насыщенного водяного пара 1,0 МПа, температуре 184°C и времени выдержки при рабочем давлении 8 ч.

Результаты исследований, приведенные в литературных источниках [2–4], показывают, что использование карбонатных добавок в составе бетонных смесей приводит к снижению их расслаиваемости, повышению водоудерживающей способности и пластичности. При этом тип карбонатных пород и способ их введения по-разному могут влиять на указанные характеристики.

По этой причине с целью определения необходимости корректировки состава сырьевых смесей было установлено влияние содержания добавки доломита на их реологические свойства и процесс вспучивания массивов. В лабораторных условиях для визуальной оценки высоты вспучивания массива использовали мерные стаканы с делениями. Полученные результаты представлены в табл. 1 и на рис. 1.

Таблица 1
Основные показатели, характеризующие реологические свойства ячеисто-бетонных смесей

Состав, дозировка доломита (% от массы цемента)	Растекаемость по Сутгарду при В / Т 0,6, см	Время до набора пластической прочности (30 кПа), мин	Время вспучивания массива, мин
Контрольный, 0	32	130	11
Д500/10, 10	32	136	9
Д500/15, 15	30	125	7
Д500/20, 20	31	127	9
Д500/25, 25	33	125	9
Д500/30, 30	33	114	8

Для получения равномерной микро- и макроструктуры бетона необходимо обеспечить совпадение процессов газовыделения и структурообразования в ячеисто-бетонной смеси. Так как карбонатные добавки в зависимости от их типа способны замедлять схватывание цементного теста и существенно влиять на реологические свойства смеси за счет участия карбоната кальция в процессах твердения, важно было установить характер влияния доломита на указанные параметры. На основании полученных данных установлено, что введение доломита в состав ячеисто-бетонных смесей не приводит к замедлению темпа набора пластической прочности и не сказывается отрицательно на процессе вспучивания массивов.

Оценка растекаемости по Сутгарду показала, что независимо от его дозировки данный показатель находится на уровне контрольного состава, однако при содержании доломита 15–30% от массы цемента наблюдается сокращение времени вспучивания массива и времени до набора пластической прочности.

Анализ полученных данных показывает, что введение доломита, независимо от его дозировки, интенсифицирует процесс вспучивания в первые минуты, однако его влияние несущественно. При этом повышенная дозировка доломита (25–30% от массы цемента) обеспечивает характер созревания массива, схожий с контрольным составом.

Учитывая полученные результаты, корректировку смеси по водотвердому отношению в лабораторных условиях не проводили.

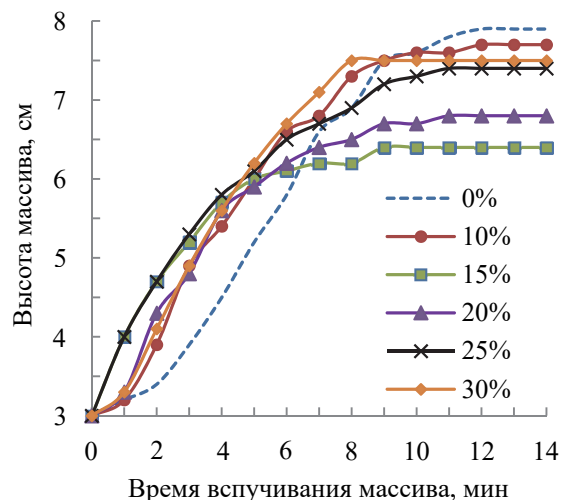


Рис. 1. Зависимость интенсивности вспучивания массива от дозировки добавки доломита

Данные по использованию карбонатных добавок в технологии цемента носят достаточно противоречивый характер [4–8]. С одной стороны, это эффективный способ снижения расхода клинкера в цементе и, соответственно, затрат на его производство, а также возможность получения вяжущих со специальными свойствами, с другой – участие составляющих таких добавок в процессах твердения может приводить к формированию продуктов, состав и структура которых отрицательно влияют на плотность и прочность материалов. Кроме того, опыт использования композиционных цементов показывает, что условия твердения являются одним из определяющих факторов эксплуатационных характеристик бетонов. Таким образом, с целью определения оптимального содержания добавки доломита в составе ячеисто-бетонных смесей и исключения его отрицательного влияния на характеристики готовых изделий, учитывая их твердение в условиях гидротермальной обработки при избыточном давлении насыщенного водяного пара, были изучены основные физико-механические свойства ячеистого бетона и исследована его структура. В табл. 2 и на рис. 2 представлены данные по влиянию добавки доломита на прочность и коэффициент конструктивного качества (ККК) бетона.

Установлено, что при дозировке добавки доломита 15–25% от массы цемента коэффициент конструктивного качества бетона увеличивается в 1,15–1,4 раза по сравнению с контрольным образцом, что, вероятно, объясняется изменением состава и структуры продуктов гидросиликатного твердения в присутствии карбонатов.

Таблица 2
Физико-механические свойства ячеистого бетона с добавкой доломита

Состав, дозировка доломита (% от массы цемента)	Средняя плотность в высушенном состоянии, кг/м ³	Предел прочности при сжатии, МПа
Контрольный, 0	503,9	1,63
Д500/10, 10	474,3	1,40
Д500/15, 15	475,8	1,78
Д500/20, 20	460,6	1,90
Д500/25, 25	465,4	1,60
Д500/30, 30	472,9	1,52

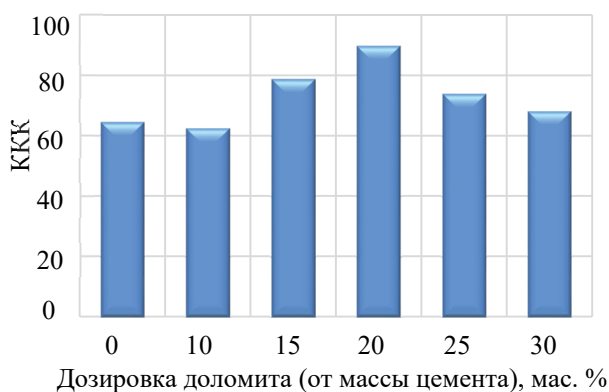


Рис. 2. Зависимость коэффициента конструктивного качества бетона от дозировки добавки доломита

Известно [4], что при использовании доломитового щебня в составе бетона в результате взаимодействия доломита с продуктами твердения цемента образуются гидратные соединения, которые могут существенно влиять на свойства цементного камня. Однако за счет появления кристаллов брусита в его структуре может возникать деструктивное расширение. В многокомпонентной твердеющей системе, в которой присутствуют гипс и карбонатные добавки, продукты твердения могут содержать сложные гидраты с сульфатными и карбонатными анионами, при этом ряд новообразований может находиться в гелевой фазе. Оптимальное соотношение кристаллической и гелевой фаз может обеспечить плотную и прочную структуру межпоровой перегородки бетона. Для исключения возможного отрицательного влияния доломита на структуру бетона и сохранности его требуемой прочности при снижении расхода цемента в качестве оптимального был выбран состав с содержанием доломита 20% от массы цемента.

Анализ структуры наиболее характерных участков поверхности скола и пор образцов ячеистого бетона, проведенный с помощью электронной микроскопии (рис. 3), показал, что в присутствии добавки доломита заметно изменяется морфология гидратных соединений.

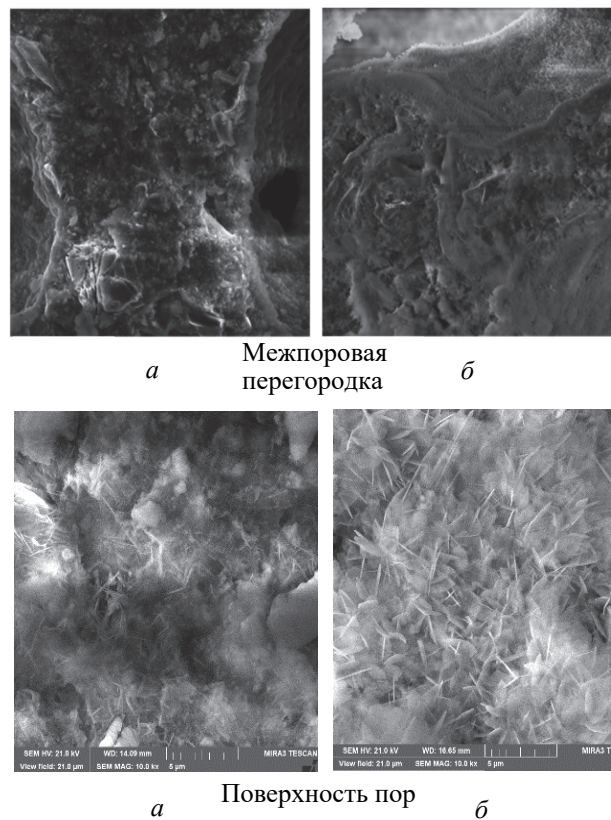


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки ячеистого бетона:

a – контрольный состав; *б* – состав Д500/20

Повышение прочности бетона с добавкой доломита по сравнению с контрольным составом можно объяснить уплотнением структуры межпоровой перегородки. Поверхность пор образца состава Д500/20 отличается более высокой степенью закристаллизованности новообразований и отсутствием крупных гелеобразных скоплений. Микроструктура указанного образца характеризуется высоким содержанием игольчатых и волокнистых кристаллов гидросиликатов кальция, а также их сростков, что может свидетельствовать об изменении механизма твердения в присутствии доломита.

Характер изменения состава продуктов твердения при введении добавки доломита, как показывают результаты рентгенофазового анализа, выражается снижением интенсивности дифракционных отражений β-кварца ($d = 0,424; 0,334; 0,242$ нм) и увеличением интенсивности дифракционных отражений низкоосновных и высокоосновных гидросиликатов кальция, в том числе тоберморита ($d = 0,709; 0,589; 0,537; 0,351; 0,310; 0,308; 0,245$ нм). Дополнительно на рентгенограммах образца с доломита фиксируются рефлексы доломита ($d = 0,368; 0,251$ нм) и кристаллических новообразований, которые трудно идентифицировать в исследуемой системе ($d = 0,813; 0,806; 0,497; 0,461; 0,268$ нм).

Вероятно, формирование указанных соединений приводит к уплотнению материала межпоровой перегородки и, как следствие, к повышению прочности бетона.

Заключение. В работе исследовано влияние добавки доломита в виде отсева от дробления доломитовых пород, вводимого при мокром помоле песка, на реологические свойства ячеисто-бетонных смесей и физико-механические свойства бетона во взаимосвязи с изменением состава и структуры продуктов твердения. Устойчивость поризованной структуры после окончания процесса вспучивания зависит от реологических свойств ячеисто-бетонной смеси, поэтому использование добавок зачастую требует корректировки состава по сырью либо изменения технологических параметров созревания массива. Результаты исследования растекаемости по Суттарду, времени вспучивания и времени до набора пластической прочности показали, что введение добавки доломита, независимо от дозировки, не оказывает существенного влияния на величину указанных параметров, а характер их изменения

аналогичен контрольному составу. Изменение состава и структуры продуктов твердения при введении в ячеисто-бетонную смесь карбонатных добавок приводит к формированию в условиях автоклавной обработки хорошо закристаллизованной цементирующей связки. Установлено, что образцы ячеистого бетона с оптимальной дозировкой доломита (15–25% от массы цемента) характеризуются улучшенными прочностными свойствами, однако снижение его содержания до 10% либо повышение до 30% позволяет получить материал с физико-механическими характеристиками, сопоставимыми с бездобавочными составами.

Таким образом, проведенные исследования подтверждают возможность частичной замены цемента в составе ячеисто-бетонных смесей на добавку доломита и получения материала со свойствами, отвечающими требованиям стандартов на ячеистый бетон автоклавного твердения. При учете результатов исследований в производственных условиях целесообразно использовать отсев от дробления доломитовых пород, который можно вводить в мельницу песчаного шлама.

Список литературы

1. Воробьев А. А., Елфимов В. И. Влияние карбонатных добавок на долговечность ячеистых бетонов // Вестник РУДН. Сер. Инженерные исследования. 2001. № 1. С. 86–89.
2. Карбонатные цементы низкой водопотребности – зеленая альтернатива цементной индустрии России / В. Г. Хозин [и др.] // Строительные материалы. 2014. № 5. С. 76–82.
3. Хохряков О. В., Кашаев Э. Ф. Получение цементов низкой подопотребности на основе смешанного карбонатно-кремнеземистого наполнителя // Инновационная наука. 2016. № 2. С. 94–96.
4. Хафизова Э. Н., Панченко Ю. Ф., Панченко Д. А. Применение технологических отходов дробления горных пород при разработке составов цементных бетонов // Вестник СибАДИ. 2021. Т. 18, № 6(82). С. 790–799.
5. Сулейманова Л. А., Погорелова И. А., Марушко М. В. Применение композиционных вяжущих в технологии ячеистого бетона // Вестник БГТУ имени В. Г. Шухова. 2018. № 2. С. 10–16.
6. Медяник Ю. В. Исследование характера новообразования цементного камня при твердении в открытом карбонатсодержащем наполнителе // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. 2013. № 4 (26). С. 233–239.
7. Ермилова Е. Ю., Камалова З. А., Рахимов Р. З. Исследование влияния комплексных добавок на основе карбонатных пород и термоактивированной полиминеральной глины на состав продуктов гидратации композиционного цементного камня // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. 2017. № 1 (39). С. 198–205.
8. Состав продуктов гидратации композиционного цементного камня с комплексной добавкой термоактивированной полиминеральной глины и известняка / Е. Ю. Ермилова [и др.] // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. 2017. № 4 (42). С. 289–295.

References

1. Vorob'ev A. A., Elfimov V. I. The influence of carbonate agents on the durability of cellular concrete. *Vestnik RUDN [RUDN Journal of Engineering Research]*, 2001, no. 1, pp. 86–89 (In Russian).
2. Khozin V. G. Carbonate Cements of Low Water-Need is a Green Alternative for Cement Industry of Russia. *Stroitel'nyye materialy [Building materials]*, 2014, no. 5, pp. 76–82 (In Russian).
3. Khokhryakov O. V., Kashaev E. F. Production of low-demand cements based on mixed carbonate-silica filler. *Innovatsionnaya nauka [Innovation Science]*, 2016, no. 2, pp. 94–96 (In Russian).
4. Khafizova E. N., Panchenko I. F., Panchenko D. A. Use of rock crushing technological wastes for cement concrete compositions. *Vestnik SibADI [The Russian Automobile and Highway Industry Journal]*, 2021, no. 18 (6), pp. 790–799 (In Russian).

5. Suleymanova L. A., Pogorelova I. A., Marushko M. V. Use of polydisperse composite binders in technology of aerated concret. *Vestnik BGTU imeni V. G. Shukhova* [Scientific and theoretical journal bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov], 2018, no. 2, pp. 10–16 (In Russian).

6. Medyanik Yu. V. The study of character of cement stone neoplasm during the hardening in the presence of carbonate filler. *Izvestiya Kazanskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta* [News of the Kazan State University of Architecture and Engineering], 2013, no. 4 (26), pp. 233–239 (In Russian).

7. Ermilova E. Yu., Kamalova Z. A., Rakhimov R. Z. The research of the influence of complex additives based on calcined clays and carbonate fillers on the composition of hydration products of blended cement stone. *Izvestiya Kazanskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta* [News of the Kazan State University of Architecture and Engineering], 2017, no. 1 (39), pp. 198–205 (In Russian).

8. Ermilova E. Yu. Hydration products composition of blended cement stone with a complex additive calcined polymineral clay and limestone. *Izvestiya Kazanskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta* [News of the Kazan State University of Architecture and Engineering], 2017, no. 4 (42), pp. 289–295 (In Russian).

Информация об авторах

Барановская Екатерина Ивановна – кандидат технических наук, доцент кафедры химической технологии вяжущих материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: elf01@tut.by

Мечай Александр Анатольевич – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой химической технологии вяжущих материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: aa_m@tut.by

Волочко Александр Тихонович – доктор технических наук, профессор, начальник отдела – заведующий лабораторией. Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси (220141, г. Минск, ул. Академика Купревича, 10, Республика Беларусь). E-mail: volochkoat@mail.ru

Гусаров Сергей – научный сотрудник. Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси (220141, г. Минск, ул. Академика Купревича, 10, Республика Беларусь). E-mail: husarausv@mail.ru

Information about the authors

Baranovskaya Yekaterina Ivanovna – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Chemical Technology of Binding Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: elf01@tut.by

Miachai Alliksandr – PhD (Engineering), Associate Professor, Head of the Department of Chemical Technology of Binding Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: aa_m@tut.by

Volochko Aleksandr Tikhonovich – DSc (Engineering), Professor, Head of the Department – Head of the Laboratory. Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (10, Kuprevicha str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: volochkoat@mail.ru

Husarau Siarghei – Researcher. Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (10, Kuprevicha str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: husarausv@mail.ru

Поступила 02.05.2022