

БЕЛОРУССКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

УДК 666.972; 693.54

СМОЛЯКОВ
Алексей Владимирович

**ТЕХНОЛОГИЯ И СВОЙСТВА ЦЕМЕНТА С МИНЕРАЛЬНОЙ ДОБАВКОЙ
ИЗ ГРАНИТНОГО ОТСЕВА И ТЯЖЕЛОГО КОНСТРУКЦИОННОГО
БЕТОНА С ЕГО ПРИМЕНЕНИЕМ**

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата технических наук
по специальности 05.23.05 – строительные материалы и изделия

Минск 2020

Научная работа выполнена в Белорусском национальном техническом университете

Научный руководитель

БАТЯНОВСКИЙ Эдуард Иванович,
доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Строительные материалы и технология строительства» Белорусского национального технического университета, г. Минск

Официальные оппоненты:

ЯГЛОВ Валерий Николаевич,
доктор химических наук, профессор, профессор кафедры «Химия» Белорусского национального технического университета, г. Минск

КОТОВ Дмитрий Святославович,
кандидат технических наук, заведующий научно-исследовательским отделом технологии бетона и растворов Научно-исследовательского республиканского унитарного предприятия по строительству «Институт БелНИИС» (РУП «Институт БелНИИС»), г. Минск

Оппонирующая организация

Государственное предприятие «Институт жилища - НИПТИС им. С. С. Атаева», г. Минск

Защита состоится 22 мая 2020 г. в 14.00 на заседании совета по защите диссертаций Д 02.05.05 при Белорусском национальном техническом университете по адресу: 220013, г. Минск, проспект Независимости, 65, главный корпус, ауд. 202. Телефон ученого секретаря 8(017) 267-92-01. E-mail: kovshar-36@tut.by.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского национального технического университета.

Автореферат разослан «22» апреля 2020 г.

Ученый секретарь
совета по защите диссертаций,
кандидат технических наук

С. Н. Ковшар

© Смоляков А. В., 2020
© Белорусский национальный
технический университет, 2020

ВВЕДЕНИЕ

Производство портландцементного клинкера – это высокоэнергоемкий процесс, и, учитывая недостаток собственных энергетических ресурсов в нашей стране, снижение затратной части производства и стоимости цемента представляет собой актуальную задачу. Одним из широко практикуемых направлений в решении этой задачи является использование минеральных добавок, вводимых в цемент на стадии помола клинкера. К сожалению, Республика Беларусь не располагает производствами, техногенные отходы которых могли бы использоваться в качестве минеральных добавок, применяемых в мировой практике изготовления цемента. В частности, доменные металлургические шлаки, золы-уноса, микрокремнезем и др., которые наши цементные заводы завозят для производства вяжущих с минеральными добавками. Решая эту задачу, отечественные заводы производят «песчанистый цемент», в который на стадии помола вводят природный песок до 20 % от массы вяжущего. Этот вид цемента (первые патенты Германии на него датируются 1892–1893 гг.) характеризуется переизмельчением его клинкерной части при совместном помоле с песком. По данным профессора А. В. Волженского, при $S_{уд.цем.} \sim 3700 \dots 3800 \text{ см}^2/\text{г}$ степень измельчения клинкерной части составляет $S_{уд.кл.} \sim 5000 \dots 6000 \text{ см}^2/\text{г}$. Такое вяжущее быстро гидратируется и набирает прочность в раннем возрасте, но, одновременно, характеризуется повышенной усадкой и провоцирует трещинообразование в бетоне, снижает устойчивость последнего при переменном увлажнении-высушивании, при воздействии солевой среды и морозостойкость. Однако наиболее опасна ускоренная гидратация переизмельченного цемента в железобетоне, потому что в вяжущем отсутствуют крупные зерна клинкера (фактически для «песчанистого цемента» остаток на сите № 008 составляет менее 1 %, при допустимых по действующему стандарту до 15 %), гидратация которых в течение длительного периода обеспечивает поддержание щелочности среды в бетоне эксплуатируемых конструкций на уровне, необходимом для сохранения в нем стальной арматуры ($\text{pH} \geq 11,8$ ед.). Снижение уровня «рН-фактора» и карбонизация со временем защитного слоя бетона создают реальную угрозу коррозии арматуры железобетонных конструкций. Особенно это опасно в преднапряженных конструкциях. Альтернативой песку в производстве цемента с минеральной добавкой является использование гранитного отсева – побочного продукта производства щебня на РУПП «Гранит», Брестской области, что доказано результатами исследований настоящей диссертации и их производственным использованием: заводами холдинга «Белорусская цементная компания» выпущено и реализовано в строительной отрасли ~ 94 583,0 тонны портландцемента с добавкой гранитного отсева, введенного на стадии помола.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с крупными научными программами (проектами) и темами.

Работа содержит результаты исследований автора, полученные при выполнении в БНТУ в 2006...2013 гг. заданий по Государственной научно-технической программе «Строительные материалы и технологии» по договору с Минстройархитектуры РБ № 70 - ГФН/06 от 20.11.2006 «Провести исследования, разработать и внедрить технологию подготовки и применения минерального наполнителя из гранитного отсева Микашевичского ГП «Гранит» в цементных и асфальтобетонах»

и № 9 - БФН/09 от 27.11.2009 «Провести исследования, разработать и внедрить технологию получения портландцемента с минеральной добавкой на основе производственных отходов (гранитного отсева) РУПП «Гранит».

Цель и задачи исследования. Цель исследования – получить вяжущее с минеральной добавкой молотого гранитного отсева, определить свойства и область рационального применения тяжелого конструкционного бетона с его использованием.

Для достижения поставленной цели потребовалось решить следующие задачи:

- оценить перспективность молотой гранитной породы как минеральной добавки в цементный бетон, установить закономерности помола гранитного отсева и свойства молотого продукта, а также закономерности совместного помола портландцементного клинкера, гранитного отсева и гипса для получения вяжущего с минеральной добавкой;

- выявить закономерности влияния добавки молотого отсева на свойства цемента, прочность цементного камня и возможные морфологические изменения в продуктах гидратации цемента под ее влиянием, с учетом тонкости помола и количества вводимой добавки;

- выявить закономерности влияния добавки на свойства бетонных смесей, кинетику роста прочности тяжелого конструкционного бетона на цементе с минеральной добавкой наиболее широко применяемых в строительном производстве классов С12/15...С32/40, подобрать их составы, обеспечивающие требуемый уровень прочности бетона;

- оценить обеспечиваемые эксплуатационные свойства бетона (водопоглощение; водонепроницаемость; водо-, соле-, морозостойкость; защитную способность по отношению к стальной арматуре) и его упруго-деформативные свойства для определения рациональной области применения бетона на цементе с добавкой;

- подготовить нормативно-техническую документацию и осуществить внедрение результатов исследований в производство цемента и железобетонных изделий и конструкций.

Таким образом, *объектом исследований* являлся цемент с минеральной добавкой из молотого гранитного отсева (гранитной породы) и тяжелый конструкционный бетон с его использованием.

Предмет исследований – свойства цемента с минеральной добавкой, цементного камня и бетона на его основе.

Гипотезой, получившей подтверждение в исследовании, являлось предположение о том, что при определенной степени дисперсности молотой гранитной породы и оптимальном количестве ее добавки в цемент будет формироваться более упорядоченная и плотная структура новообразований в цементном камне, на основе которой возрастет его прочность, несмотря на то, что содержание активной клинкерной составляющей снижено и она заменена на не реагирующий с водой компонент – диспергированный (молотый) гранитный отсев.

Научная новизна результатов диссертационного исследования заключается в развитии научных представлений о влиянии на процесс гидратации портландцемента, формирование структуры и прочностных свойств твердеющего цементного камня диспергированной гранитной породы в виде молотого гранитного отсева.

Экспериментально установлена оптимальная степень дисперсности, соответствующая удельной поверхности (по прибору типа «ПСХ») – $S_{\text{уд}} \sim 3000 \dots 3100 \text{ см}^2/\text{г}$, при которой не проявляющая собственной гидравлической активности дисперсная гранитная порода в дозировке 10 % ... 15 % от массы клинкерной части портландцемента способствует ускорению процесса гидратации вяжущего, росту количества кристаллогидратных новообразований – продуктов реакции клинкерной части цемента с водой, чем обеспечивает повышение плотности формирующейся структуры твердеющего цементного камня. Эти эффекты проявляются в росте до 20 % ... 25 % его прочности на сжатие, а также в выявленном (с помощью дериватографического и рентгенофазового анализов) увеличении количества до 10 % ... 15 % новообразований в пробах затвердевшего цемента с добавкой молотого отсева и до 14 % количества химически связываемой клинкерной частью цемента воды. Одновременно установлено, что в пробах с добавкой отсутствуют признаки химических реакций ее вещества с продуктами гидролиза - гидратации цемента, т. е. отсутствуют изменения в морфологии продуктов гидратации цемента с добавкой, в сравнении с пробами без нее.

Выявлено, что независимо от степени измельчения в шаровой мельнице гранитного отсева, соответствующей $S_{\text{уд}} \sim 3000 \dots 6000 \dots 9000 \text{ см}^2/\text{г}$, продукт помола характеризуется гранулометрическим составом, включающим равное (~ 15 % от его массы) количество фракций $\leq 0,3 \text{ мкм}$ ($\leq 3000 \text{ \AA}$); при этом повышение степени дисперсности сверх $S_{\text{уд}} \sim 3000 \text{ см}^2/\text{г}$ сопровождается ростом водопотребности получаемой минеральной добавки и цемента с ней, что снижает его эффективность, особенно с учетом роста энергозатрат и времени на измельчение материала.

На основании совокупности экспериментальных данных сделан вывод о комплексном механизме действия добавки в твердеющем цементе за счет эффекта «центров кристаллизации», который проявляют фракции молотого отсева размерами менее 0,3 мкм (3000 Å), и эффекта микроструктурирования более крупными фракциями этой добавки. Первые способствуют ускоренному (и в большем количестве) образованию кристаллогидратов при гидратации клинкерной составляющей цемента (за счет понижения энергетического порога начала их образования и эффекта «подложки» в реагирующей системе «цемент - вода») и, как следствие, формированию более плотной наноструктуры их в затвердевшем цементном камне, а содержащиеся в добавке фракции крупнее 0,3 мкм (3000 Å), вплоть до $\leq 50 \text{ мкм}$ (50 000 нм), дополняют этот эффект, способствуют формированию более упорядоченной и плотной микро- и макроструктуры цементного камня, что в целом сопровождается ростом его прочности на сжатие до 20 % ... 25 % при рациональной (до 15 % ... 20 %) дозировке молотого гранитного отсева (гранитной породы).

Положения, выносимые на защиту:

- экспериментально выявленные зависимости степени измельчения в шаровой мельнице гранитного отсева от времени помола, влажности, начальной крупности зерен, а также при совместном помоле сухого отсева с портландцементным клинкером и гипсом, что позволило определить условия получения продукта с оптимальной степенью измельчения, соответствующей $S_{\text{уд}} \sim 3000 \dots 3100 \text{ см}^2/\text{г}$;

- зависимость свойств молотого гранитного отсева от степени его дисперсности и влияние последней на свойства цемента, кинетику твердения и прочность цементного камня, что позволило обосновать наличие оптимума тонкости помола гранитного отсева, соответствующего $S_{\text{уд}} \sim 3000 \dots 3100 \text{ см}^2/\text{г}$ и обеспечивающего прирост

прочности на сжатие цементного камня до 20 %...25 % в оптимальной дозировке до 15 %...20 % от массы цемента (МЦ);

- экспериментальные данные дериватографического и рентгенофазового анализов проб затвердевшего цемента, содержащего молотый гранитный отсев (до 20 % от МЦ) и без него, подтвердившие практическую идентичность дериватограмм и рентгенограмм в обоих случаях; эти данные показали отсутствие изменений в морфологии новообразований от реакции вяжущего с водой в обоих вариантах проб и, одновременно, подтвердили, что новообразованных кристаллогидратных фаз стало больше (до 10 %...15 %) в пробах с добавкой молотого отсева, несмотря на замену части клинкера на гидравлически инертную добавку; это согласуется с выявленным на пробах-аналогах примерно равным ростом (до 14 %) количества химически связанной воды клинкерной частью цемента с добавкой;

- экспериментальные данные влияния вещества и количества добавки молотого гранитного отсева на прочность, упруго-деформативные и эксплуатационные свойства бетона, его защитную способность по отношению к стальной арматуре, что позволило обосновать рациональную область применения тяжелого конструкционного бетона классов С12/15...С32/40, приготовленного на портландцементе с добавкой молотого отсева;

- данные производственного внедрения результатов диссертационного исследования, выразившиеся в промышленном изготовлении 94 583,0 тонн цемента с добавкой гранитного отсева и их реализации в строительном производстве с удельным экономическим эффектом ~ 4,02 бел. руб./т при производстве цемента и общем экономическом эффекте ~ 380,224 тыс. бел. руб.

Личный вклад соискателя. Диссертационная работа представляет собой самостоятельный труд соискателя. Совместно с научным руководителем – профессором Э. И. Батыновским оценивался выбор направления исследований, а также результаты обобщения теоретических и экспериментальных данных.

Апробация результатов диссертации. Результаты диссертации представлены на следующих научных конференциях: XVII Международном научно-методическом семинаре «Перспективы развития новых технологий в строительстве и подготовке инженерных кадров Республики Беларусь» (г. Гродно, 2010 г.); III Международном симпозиуме «Проблемы современного бетона и железобетона» (г. Минск, 2011 г.); XVIII Международном научно-методическом семинаре «Перспективы развития новых технологий в строительстве и подготовке инженерных кадров Республики Беларусь» (г. Новополоцк, 2012 г.); «Вопросы внедрения норм проектирования и стандартов Европейского союза в области строительства» (г. Минск, 2013 г.); XIX Международном научно-методическом семинаре «Перспективные направления инновационного развития строительства и подготовки инженерных кадров» (г. Брест, 2014 г.); «Проблемы современного бетона и железобетона» (г. Минск, 2014 г.); Международной конференции «Современные проблемы внедрения европейских стандартов в области строительства» (г. Минск, 2015 г.); научно-технических конференциях профессорско-преподавательского состава БНТУ 2008–2019 гг.

Опубликованность результатов диссертации. Основные положения диссертационной работы отражены в 14 публикациях, в том числе в 6 статьях в изданиях по

перечню ВАК, в 7 статьях и материалах докладов научно-технических конференций и патенте на изобретение. Общий объем публикаций составляет ~ 6,6 авторского листа.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, общей характеристики работы, пяти глав, заключения, библиографического списка и приложений. Ее полный объем составляет 198 страниц, включая: 64 рисунка на 41 странице, 67 таблиц на 22 страницах, 4 приложения на 41 страницах. Библиографический список включает 168 наименований, из которых 14 – авторские работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе диссертации представлен обзор и анализ литературных источников по проблематике применения минеральных добавок в цементных бетонах. Этот технологический прием в современных условиях реализуется с многоцелевым назначением, по-прежнему актуален и постоянно совершенствуется. По результатам анализа работ И. Н. Ахвердова, В. Г. Батракова, П. П. Будникова, А. В. Волженского, Э. И. Гая, В. Д. Глуховского, В. С. Демьяновой, Л. И. Дворкина, В. И. Калашникова, С. С. Каприелова, П. Г. Комохова, М. И. Кузьменкова, Р. В., Лесовика, Г. И. Овчаренко, В. Б. Ратинова, С. М. Рояка, В. И. Соломатова, В. Б. Судакова, Х. Тейлора, А. Е. Шейкина, С. В. Шестоперова, А. В. Ушерова-Маршака, П. И. Юхневского, P. Billberga, W. Lukasa, J. Ma, S. Mou, A. Secu и многих других исследователей определены основные направления теоретических и эмпирических исследований и практического использования разнообразных минеральных добавок в цементных бетонах, их влияние на свойства бетонных смесей, структурообразование и свойства затвердевшего бетона.

Анализ, в частности, показал, что, согласно данным современных исследований, ряд минеральных веществ (горных пород), которые десятилетиями относили к инертным добавкам, способны влиять на процессы взаимодействия клинкерного цемента с водой. Так, исследованиями В. С. Демьяновой, В. И. Калашникова, С. В. Калашникова, Ю. С. Кузнецова, Г. Н. Казиной и других ученых выявлена активная роль предварительно диспергированных (до $S_{70} \sim 3200 \dots 3900 \text{ см}^2/\text{г}$) отходов дробления горных пород различного происхождения: осадочных (известняк, доломит, песчаник), излившихся (диабаз, порфирит, перлит), глубинных (базальт, перидотит, габбро, гранит). С учетом их целевого назначения – для получения «порошковых» бетонов (высокопрочных – ВПБ и высококачественных – ВКБ), основное внимание указанных и других исследователей сосредоточилось на использовании высокопрочных и твердых горных пород: диабаз, габбро, порфирита, кварцевого песка, обеспечивающих, по данным анализировавшихся источников, наибольшие результаты в приросте прочности цементного камня и порошкового бетона.

Результаты исследований, относящиеся к использованию гранитной породы в качестве минеральной добавки в традиционный цементный бетон, единичны. Эта проблематика исследователями системно не рассматривалась. Вместе с тем для Республики Беларусь, которая не располагает традиционными материалами – минеральными добавками в цемент и цементный бетон (доменные шлаки, золы-уноса, микрокремнезем и др.), но имеет производство гранитного щебня и массовые отходы от него в виде гранитного отсева (до 30 %...35 % перерабатываемой горной

породы) на РУПП «Гранит» Брестской области, успешное решение такой задачи чрезвычайно актуально и своевременно. По результатам анализа были определены цель и задачи настоящего исследования.

Во второй главе приведены результаты исследования закономерностей дисперсации гранитного отсева (насыпная плотность $\rho_0 \sim 1550 \text{ кг/м}^3$; размер зерен фракций от 0 до 5...10 мм (которой 6 %...7 % массы) путем помола в шаровой мельнице отдельно, а также совместно с портландцементным клинкером и гипсом при получении вяжущего с минеральной добавкой и дана оценка свойств молотого гранитного отсева (далее – отсева) и свойств цемента с этой минеральной добавкой.

В процессе помола с периодичностью, приведенной в таблице 1, отбирали пробы для оценки удельной поверхности (прибор типа «ПСХ»); влажные пробы предварительно высушивали до постоянной массы.

Таблица 1. – Кинетика роста удельной поверхности при помоле отсева

Влажность отсева, %	Удельная поверхность ($S_{уд}$, $\text{см}^2/\text{г}$), через время помола в час							
	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	4,0	5,0
0,5 (сухой)	3040	4905	5630	6342	7100	7873	9452	10700
5	2660	4580	–	5510	–	–	–	–
10	2098	3704	–	4195	–	–	–	–
15	1890	3100	–	3382	–	3613	4006	5853
20	1912	3330	–	3970	–	–	–	–
25	2300	3615	–	4990	–	–	–	–
Мокрый помол (воды $\geq 50\%$)	5780	8115	–	12000	–	–	–	–
«Мелкий» сухой отсев*	4808	6090	–	–	–	–	–	–
«Крупный» сухой отсев**	2224	4040	–	–	–	–	–	–
* Крупность зерна отсева $< 1,25 \text{ мм}$.								
** Крупность зерна отсева $\geq 1,25 \text{ мм}$.								

Очевидно, что наиболее интенсивно удельная поверхность продукта помола нарастает в первые 0,5 ч работы шаровой мельницы. При этом через ~ 30 минут помола сухого отсева достигается $S_{уд} \sim 3000 \text{ см}^2/\text{г}$, что соответствует ее значениям для рядовых современных цементов и принципиально достаточно для применения продукта помола в качестве минеральной добавки в цемент и строительные бетоны и растворы.

Влияние влажности отсева (оценили, предполагая возможность использования отвалного отсева) при помоле проявляется в снижении темпа диспергации до ее уровня в $\sim 15\%$ (уровень максимальной влагоемкости отсева). Наибольшую интенсивность роста удельной поверхности обеспечивает «мокрый» помол при введении воды $\geq 50\%$ от массы отсева и проявлении в полной мере «эффекта П. А. Ребиндера». В этом случае удельная поверхность в $S_{уд} \sim 3000 \text{ см}^2/\text{г}$ может быть достигнута за 15...20 минут помола отсева. В отношении роста плотности порошка с повышением $S_{уд}$ можно констатировать, что это – отражение процесса

ликвидации микротрещин в его зернах при их дроблении и уменьшении в размерах (таблица 2).

Одновременно сужение «фракционности» порошка несколько увеличивает его пустотность, что и отражается в снижении величины ρ_0 . Это подтверждают данные оценки гранулометрического состава проб молотого до $S_{y0} \sim 3000 \dots 9000 \text{ см}^2/\text{г}$, полученные с помощью лазерного анализатора, которые свидетельствуют, что с ростом (в 2 и 3 раза от $S_{y0} \sim 3000 \text{ см}^2/\text{г}$) тонкости помола увеличивается общее количество мелких фракций и уменьшается количество и размер более крупных фракций. Однако при этом практически неизменно и составляет $\sim 15 \%$ от массы проб содержание ультрадисперсных фракций $\leq 0,3 \text{ мкм}$ ($\leq 3000 \text{ \AA}$).

Таблица 2. – Физические характеристики молотого отсева

Тонкость помола, $S_{y0}, \text{ см}^2/\text{г}$	Величина показателей						
	Средняя плотность в насыпном состоянии, $\rho_0, \text{ кг}/\text{м}^3$	Коэффициент нормативной плотности «теста», $K_{нц}^{pm}$, доли ед.	Плотность, ρ , $\text{ кг}/\text{м}^3$	Содержание* фракций в %:			
				$\leq 0,3 \text{ мкм}$	$\leq 0,5 \text{ мкм}$	$\leq 1,0 \text{ мкм}$	$\leq 5,0 \text{ мкм}$
~ 3000	0,95	0,250	2,72	15	42	48	57
~ 6000	0,93	0,270	2,74	15	50	65	78
~ 9000	0,92	0,290	2,75	15	55	68	86
~ 11000	0,91	0,305	2,77	–	–	–	–

* Оценивали с помощью лазерного анализатора твердофазных частиц «Analysette 22 NanoTec» фирмы «Fritch» (см. далее рисунок 2).

Изменение удельной поверхности при совместном помоле портландцементного клинкера, природного гипса ($\sim 3,0 \%$ по массе) и гранитного отсева, вводимого в количестве 0% ; 10% ; 20% и 30% от массы получаемого вяжущего, отражено данными таблицы 3.

Таблица 3. – Кинетика роста удельной поверхности при совместном помоле клинкера, природного гипса и гранитного отсева

Измельчаемый материал	Удельная поверхность ($S_{y0}, \text{ см}^2/\text{г}$) через время помола в мин:					
	5	10	15	20	30	40
Клинкер и природный гипс	1670	2100	2550	2890	3100	3320
То же с 10% гранитного отсева	1590	2160	2500	2900	3110	3290
То же с 20% гранитного отсева	1670	2070	2620	2910	3060	3330
То же с 30% гранитного отсева	1650	2140	2570	2880	3080	3300

Очевидно, что $S_{y0} \sim 3000 \dots 3100 \text{ см}^2/\text{г}$ обеспечивается за ~ 30 мин помола и введение добавки в виде гранитного отсева не вызовет увеличения энергетических и временных затрат при помоле вяжущего в производственных условиях.

В третьей главе отражены результаты исследований влияния добавки молотого отсева на свойства цемента (таблица 4) и цементного камня (таблица 5). Испытания на равномерность изменения объема выдержали все образцы-лепешки при $S_{y0} \sim 3000 \text{ см}^2/\text{г}$; при этом усадочные трещины проявились при дозировке $\geq 30 \%$, а также с ростом $S_{y0} > 3000 \text{ см}^2/\text{г}$ при 20% -ной дозировке минеральной добавки.

Таблица 4. – Свойства цемента с минеральной добавкой в зависимости от тонкости ее помола и дозировки

Содержание в вяжущем добавки, %	$S_{до}$ добавки, см ² /г	Коэффициент нормальной густоты, $K_{нг}$, доли ед.	Сроки схватывания, ч-мин:		Прочность (активность) цемента, МПа:	
			начало	конец	при изгибе	на сжатие
0*	-	0,280	2-40	3-55	6,7	49,5
10	3000	0,270	2-40	4-05	6,8	51,5
15	3000	0,255	2-45	4-15	6,8	52,5
20	3000	0,260	2-52	4-18	6,5	49,0
25	3000	0,260	3-02	4-26	6,1	47,9
30	3000	0,255	3-06	4-30	5,7	46,6
50	3000	0,250	3-19	4-39	–	–
20**	6000	0,275	2-56	4-45	5,8	45,5
20**	9000	0,285	3-05	4-58	5,5	43,7

* Портландцемент ПЦ 500-Д0 при $S_{до} \sim 3050$ см²/г.
** Данные приведены частично.

Таблица 5. – Кинетика роста прочности на сжатие цементного камня

Содержание в вяжущем добавки, %	$S_{до}$ добавки, см ² /г	Изменение прочности образцов (20 x 20 x 20 мм) при твердении в нормально-влажностных ($t \sim (20 \pm 3)^\circ\text{C}$; $\phi \geq 90\%$) условиях, МПа, в возрасте, сут:				Относительная прочность цементного камня, %:	
		1	3	7	28	28 сут.	пропаривание**
		0	-	29,2	38,8		
10	3000	38,1/41,0*	43,3/45,1*	54,7/57,3*	70,1/75,0*	105,4	108,0
15	3000	44,1/45,8*	51,7/55,0*	63,4/66,0*	80,8/85,5*	121,5	125,0
20	3000	43,2/44,0*	49,8/52,2*	60,8/61,4*	79,8/81,3*	120,0	121,0
30	3000	35,0/37,5*	44,0/46,4*	52,8/55,6*	66,6/70,2*	100,2	102,0
50	3000	19,0/20,8*	32,5/35,0*	39,3/41,2*	42,7/46,6*	64,2	94,0
10	6000	34,4	40,1	49,9	66,0	99,2	–
15	6000	34,5	40,9	52,1	67,0	100,8	–
20	6000	30,0	42,5	44,0	67,4	101,3	–
30	6000	28,8	33,8	45,3	59,4	89,3	–
10	9000	33,1	38,0	49,1	65,3	98,2	–
15	9000	32,2	37,7	50,4	65,5	98,5	–
20	9000	32,1	36,5	49,0	65,5	98,5	–
30	9000	27,5	33,1	43,5	55,1	82,9	–

* При твердении образцов в воде;
** В возрасте 24 часа после пропаривания и остывания по режиму: 3 + 3 (до $t \sim (80...85)^\circ\text{C}$) + + 6 + 3 + 9 (остывание после распалубки и испытания), ч.

Из данных таблицы 5 следует, что введение добавки с $S_{до} \sim 3000$ см²/г не только не снизило прочность пропаренного, твердевшего в нормально-влажностных условиях и в воде цементного камня, но в дозировке до 20 %...25 % от массы цемента способствовало ее росту. При этом оптимум соответствовал примерно 15 %...20 %-ной дозировке добавки.

Увеличение дозировки до 25 % понизило эффект, а увеличение ее до ≥ 30 % сопровождалось снижением прочности цементного камня на вяжущем с добавкой при $S_{до} \sim 3000$ см²/г, и, тем более, с ростом тонкости помола до $S_{до} \sim 6000...9000$ см²/г,

из-за роста водопотребности цемента с тонкодисперсными добавками и соответствующего роста пористости структуры цементного камня.

Эту закономерность взаимосвязи изменения (снижения) прочности цементного камня с превышением над оптимальным количеством минеральной добавки при $S_{\text{вд}} \sim 3000 \text{ см}^2/\text{г}$, а также с ростом ее удельной поверхности сверх этой величины подтвердили результаты математической обработки данных экспериментов, позволившие получить уравнение квадратической регрессии для оценки прочности цементного камня в возрасте 1...28 сут.:

$$f_{\text{смт}}^{\text{ч.к.}} = 36,7 + 114,42x_1 - 35,2x_2 + 3,85,3x_3 - 245x_1^2 + 25x_2^2 - 0,084x_3^2 - 57,8x_1x_2 - 0,85x_1x_3 - 0,05x_2x_3, \text{ МПа}, \quad (1)$$

где $f_{\text{смт}}^{\text{ч.к.}}$ в зависимости от изменяющихся факторов: доли (содержания) в цементе добавки $x_1 \in [0...0,5]$, доли ед.; удельной поверхности $x_2 \in [0,3...0,9]$, $\text{м}^2/\text{г}$; времени твердения $x_3 \in [1...28]$, сут; эмпирический цифровой коэффициент 36,7, МПа, размерность остальных коэффициентов приведена в диссертации.

По совокупности результатов исследований настоящего этапа работы сделан вывод, что рациональная тонкость помола минеральной добавки соответствует $S_{\text{вд}} \sim 3000...3100 \text{ см}^2/\text{г}$.

С целью установления причин роста прочности цементного камня под влиянием вещества диспергированной гранитной породы были выполнены комплексные исследования его проб с помощью «ДТА-анализа» (рисунок 1), рентгенофазового анализа, а также путем оценки количества химически связываемой цементом воды (таблица б) и кинетики твердения в усложненных для протекания реакций цемента с водой условиях (за счет введения добавки лигносульфоната технического в дозировке 0,3 % от массы цемента).

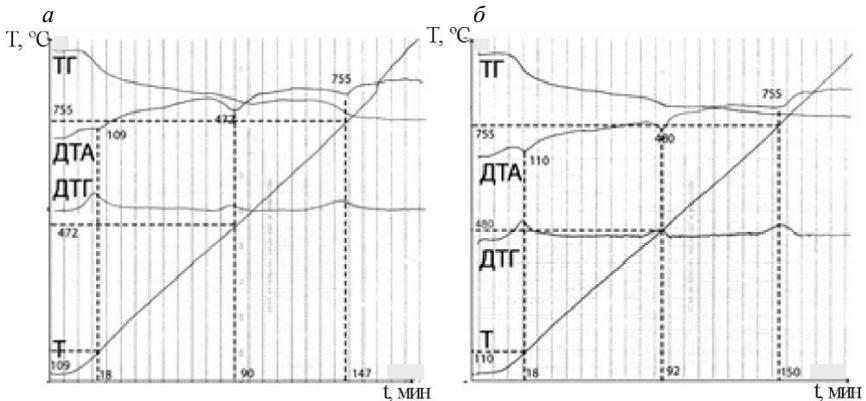


Рисунок 1. – Дериواتограммы проб цементного камня без добавки (а) и цементного камня с 15 % добавки (б) гранитного отсева (возраст 28 суток, нормально-влажностные условия твердения)

Анализ полученных данных показал, что дериватограммы проб цементного камня из «чистого» цемента и проб с 5 %...25 % в вяжущем молотого отсева (во всех случаях $S_{\text{уд}} \sim 3000 \text{ см}^2/\text{г}$), характеризовались наличием общих эндотермических «пииков» на графиках ДТА, что свидетельствует об идентичности продуктов разложения (новообразований) цементного камня. То есть, об отсутствии дополнительных химических реакций между цементом и продуктами его гидролиза-гидратации с веществом гранитной породы. Можно предположить, что причины роста прочности цементного камня при дозировке добавки до 25 % (таблица 5), а цементно-песчаного раствора – до 15 %...20 % (таблица 4) связаны с физико-химическими аспектами активизации процесса твердения вяжущего. Этот вывод подтвердила оценка площади «пика» эндотермического эффекта при температуре $\geq 600 \text{ }^\circ\text{C}$ между графиками ДТА и касательной к нему, которая для проб с добавкой на $\sim 10 \text{ } \dots 15 \text{ } \%$ превысила таковую для «чистого» цемента, что связано с большим количеством разлагающихся под действием температуры новообразований в пробах с минеральной добавкой.

Отсутствие новых химических образований в пробах твердевшего в нормально-влажностных условиях и после пропаривания цементного камня (как в процессе его твердения, так и к 28 сут) было также подтверждено результатами рентгенофазового анализа проб без и с 5 %...20 % добавки. Было установлено, что интенсивность отражений клинкерных минералов к 28-суточному возрасту в пробах с добавкой гранитного отсева существенно уменьшилась по сравнению с «чистым» цементом (а значит, продуктов гидратации стало больше), но при этом выявлены только новообразования, характерные для твердения типичного портландцемента. Факт углубления реакций гидратации клинкерной составляющей цемента и, следовательно, большего количества новообразований в цементном камне, как базы роста плотности и прочности, также подтверждают данные о количестве химически связанной воды (ХСВ) и степени гидратации цемента (таблица 6).

Таблица 6. – Данные о количестве химически связанной воды и степени гидратации цемента

Вид вяжущего	Количество химически связанной воды, %:		Степень гидратации, %:	
	относительно общей массы вяжущего	относительно клинкерной части вяжущего	относительно общей массы вяжущего	относительно клинкерной части вяжущего
Без миндобавки	15,1	15,1	66,5	–
С 10 % миндобавки	15,0	16,7	67,0	73,5
С 20 % миндобавки	13,8	17,2	65,8	76,0
С 30 % миндобавки	12,5	17,9	55,1	78,6

Очевидно, что в пределах 20 %-ной дозировки минеральная добавка в цемент ($S_{\text{уд}} \sim 3000 \text{ см}^2/\text{г}$) не вызывает существенных изменений в степени гидратации, определенной для общей массы вяжущего, но при этом значительно возросла фактическая степень гидратации его клинкерной составляющей. Так, для цемента с 20 % добавки она возросла относительно «общей массы вяжущего» с 65,8 % до 76,0 %, а по количеству химически связанной клинкерной частью цемента воды на: (17,2 - 15,1) : 15,1 \sim 0,1391, или на 14 %. По нашему мнению, причина этого

явления кроется в углублении реакций гидратации клинкерной части вяжущего, выявленном дериватографическим и рентгенофазовым анализом аналогичных проб.

Обобщая данные дериватографического и рентгенофазового анализа и оценки количества ХСВ цементом можно предположить, что дисперсные частицы гранитной породы размерами до 0,3 мкм ($\leq 3000 \text{ \AA}$), которые, примерно, лишь на порядок превышают размеры кристаллогидратных новообразований от реакций гидратации цемента и содержание которых в материале, измельченном до $S_{уд} \sim 3000 \dots 9000 \text{ см}^2/\text{г}$, практически одинаково (составляет до $\sim 15 \%$ по массе; рисунки 2а; 2б, выступают в качестве центров кристаллизации.

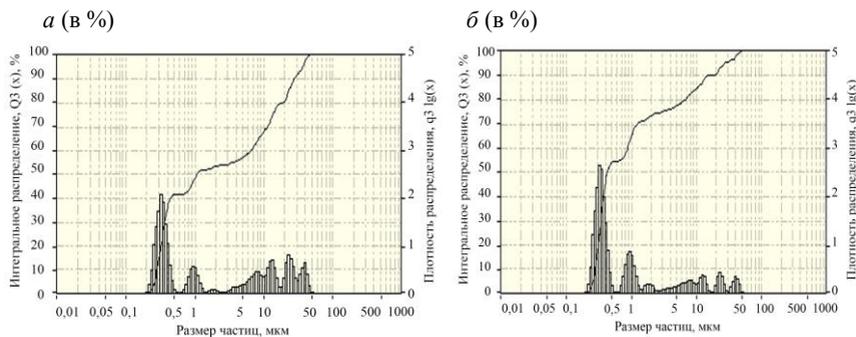
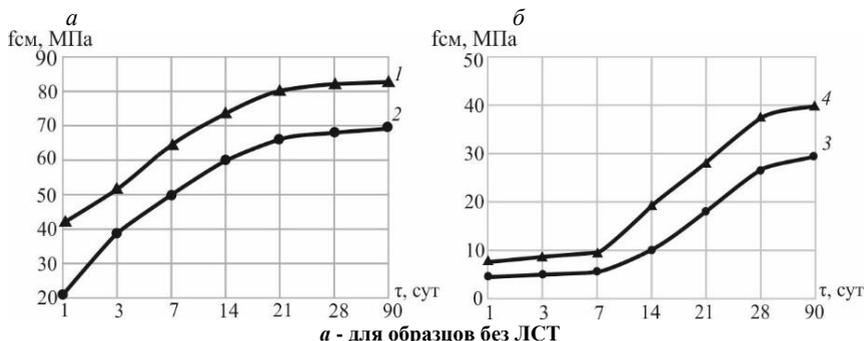


Рисунок 2. – Гранулометрия твердой фазы молотого гранитного отсева с удельной поверхностью $S_{уд} \sim 3000 \text{ см}^2/\text{г}$ (а) и $S_{уд} \sim 9000 \text{ см}^2/\text{г}$ (б)

То есть понижают энергетический порог начала образования кристаллогидратов в реагирующей системе «цемент - вода», чем способствуют ускорению процесса их образования, а на «подложке» из этих частиц растет количество новообразований и, как следствие, формируется более плотная и прочная наноструктура цементного камня с их участием. Это действие дополняется уплотнением его микроструктуры за счет эффекта «встраивания» в нее более крупных зерен молотого отсева, детально рассмотренного в исследованиях В. С. Демьяновой – В. И. Калашникова и сотрудников их научной школы.

С целью подтверждения этой гипотезы (рисунок 3) в цементное тесто ввели добавку-пластификатор IV группы – лигносульфонат технический (ЛСТ), в количестве 0,3 % от массы цемента для замедления процессов гидратации и твердения цемента, так как молекулы ее вещества «жестко» (до хемосорбции) адсорбируются на поверхности зерен (флокул) цемента. При этом исходили из предположения, что если имеет место эффект центров кристаллизации от тонкодисперсных фракций минеральной добавки, то он во всех случаях проявит себя в темпе роста прочности цементного камня на вяжущем с добавкой молотого гранитного отсева, что и подтвердили результаты этого эксперимента.



а - для образцов без ЛСТ
 (№ 1 – на вяжущем без миндобавки; № 2 – с 15 % молотого гранитного отсева);
б - для образцов с 0,3 % ЛСТ от МЦ
 (№ 3 – на вяжущем без миндобавки; № 4 – с 15 % молотого гранитного отсева)
Рисунок 3. - Кинетика роста прочности цементного камня

В четвертой главе отражены результаты исследований влияния минеральной добавки на технологические свойства бетонных смесей: жестких (марок Ж1 и Ж2) и пластичных (для марок П1, П3 и П5 данные приведены на рисунке 4), а также на кинетику твердения и прочность бетона (таблица 7), что позволило обосновать ее рациональное содержание в цементе на уровне до 20 % массы вяжущего.

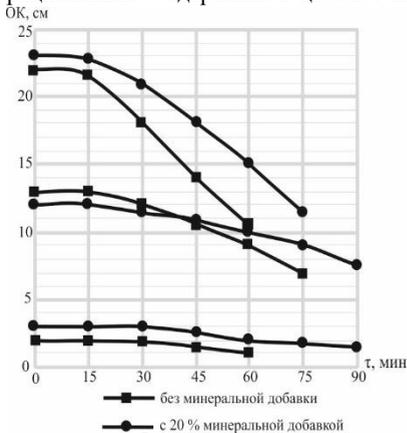


Рисунок 4. – Тенденция изменения подвижности бетонной смеси

тонкости помола, соответствующей $S_{уд} \sim 3000 \dots 3100 \text{ см}^2/\text{г}$), и практическое совпадение темпа ее роста на вяжущем с 20 % миндобавки. Это позволяет считать 20 %-ную дозировку рациональной с позиций влияния на прочность бетона, что подтвердили результаты математической обработки данных, отраженные уравнениями квадратической регрессии (приведены в диссертации).

Для этой дозировки миндобавки время сохранения подвижности смеси в пределах оцениваемой марки увеличилось на ~ 50 % для марки «П1», до 30 % - для марки «П3» и до 25 % для марки «П5» (рисунок 4). Одновременно установлено, что минеральная добавка способствует стабилизации однородности пластичных бетонных смесей и в дозировке 20 % от МЦ обеспечивает снижение их водоотделения до 10 %...15 % и растворотделения до 10 %...20 %, по сравнению со смесями подвижностью марок «П1...П3», соответственно, приготовленными на бездобавочном цементе.

Выявлена (таблица 7) тенденция повышения темпа роста прочности бетона на вяжущем, содержащем 10 %...15 % минеральной добавки, в сравнении с бетоном на бездобавочном вяжущем (при одинаковой

По результатам экспериментальных исследований с бетоном выявлено отличие (по сравнению с цементным камнем), которое заключается в смещении в меньшую сторону оптимального количества миндобавки в цементе, обеспечивающего рост прочности: для цементного камня оптимум составил 15 %...20 %, а для бетона – 10 %...15 % от массы вяжущего.

Таблица 7. – Кинетика роста прочности бетона в нормально-влажностных условиях

№ со-ста-ва	Класс бе-тона	Расход цемента на 1 м ³ , кг	Наличие и со-держание миндобавки в цементе, %	ОК, см	Прочность бетона: МПа и в % от проектной в возрасте, сут.:						
					1		3		7		28
					МПа	%	МПа	%	МПа	%	
А. Жесткие смеси Ж ~ 10 с											
1	C12/15	250	-	-	6,7	31,3	14,0	65,0	17,8	83,0	21,5
2	C12/15	250	10	-	7,0	31,9	14,6	66,6	18,7	85,1	23,9
3	C12/15	250	20	-	6,3	30,6	13,6	66,3	17,2	84,0	20,5
4	C20/25	350	-	-	11,0	33,3	21,4	64,4	26,6	80,0	33,2
5	C20/25	350	10	-	11,7	35,0	21,8	65,1	27,8	83,1	35,5
6	C20/25	350	20	-	10,9	34,3	20,7	65,0	25,6	80,3	31,9
7	C32/40	480	-	-	16,4	30,8	36,1	67,7	45,9	86,1	53,3
8	C32/40	480	10	-	17,0	31,5	37,3	69,0	47,0	87,0	55,6
9	C32/40	480	20	-	15,9	30,0	36,2	68,5	45,0	85,0	52,9
Б. Пластичные смеси											
10	C12/15	300	-	3...4	5,1	24,6	12,7	61,0	15,6	75,1	20,8
11	C12/15	300	10	3...4	6,2	27,0	14,7	63,9	17,5	76,0	23,7
12	C12/15	300	20	3...4	4,9	24,5	12,5	62,5	15,0	75,0	20,0
13	C20/25	385	-	12...15	8,6	25,7	21,2	63,2	26,0	77,5	33,6
14.	C20/25	385	10	12...15	8,7	25,9	21,4	64,0	25,8	77,0	35,5
15	C20/25	385	20	12...15	7,8	23,7	20,3	62,0	25,1	75,0	32,8
16	C32/40	500	-	21...24	13,2	25,2	33,6	64,0	41,4	78,9	52,5
17	C32/40	500	10	21...24	13,9	26,4	34,6	65,5	42,5	82,5	55,0
18	C32/40	500	20	21...24	12,4	24,0	33,5	65,0	39,6	77,0	51,5
Примечание - Составы № 13 – № 15 с добавкой суперпластификатора «Стахемент-Ф Ж35» в дозировке 0,6 % от МЦ, а составы № 16 – № 18 – 0,8 % от МЦ, по сухому веществу.											

Как мы считаем, причина в наложении в бетоне двух взаимоисключающих эффектов: проявления эффекта «центров кристаллизации», упорядочения и уплотнения структуры, сопровождающихся ростом прочности цементного камня, с одной стороны, а с другой – ухудшение качества сцепления цементного камня, полученного на цементе с минеральной добавкой, с поверхностью заполнителей в бетоне. Причиной последнего является то обстоятельство, что частицы минеральной добавки естественно «имеют» собственные водные сольватные оболочки, но, в отличие от частиц клинкерной составляющей вяжущего, они не вступают в реакцию с водой и не образуют новых фаз. Как следствие этого, а также с учетом роста (В/Ц)₆ относительно клинкерной части цемента, в зонах контакта поверхности зерен заполнителя и цементного камня силы сцепления будут ослаблены и тем значительнее,

чем больше доля добавки в вяжущем и, соответственно, больше площадь таких контактов. Соотношение этих эффектов в конгломератном материале – бетоне (в зависимости от содержания в цементе миндобавки), определяет результирующий эффект, проявляющийся либо в повышении темпа роста и уровня прочности бетона или в их снижении, что и отражают результаты выполненных экспериментов.

Материал пятой главы включает результаты экспериментальной оценки физико-технических свойств тяжелого конструкционного бетона (таблицы 8 и 9), полученные в сравнительном варианте: на чистоклинкерном (бездобавочном) вяжущем, а также с использованием песчанистого цемента (содержащего 20 % молотого природного кварцевого песка) и цемента с 20 % гранитного отсева.

Из оценки результатов выполненных исследований следует, что уровень установленных свойств тяжелого конструкционного бетона на вяжущем, содержащем до 20 % минеральной добавки из гранитного отсева, удовлетворяет всем необходимым требованиям, предъявляемым к конструкционному бетону общестроительного назначения.

Установлено (таблица 8), что бетон на цементе с 20 % этой миндобавки значительно уступает бетону на бездобавочном вяжущем по основным эксплуатационным характеристикам, включая морозо-, водо-, солестойкость; обеспечивает пассивное состояние стальной арматуры в бетоне как при однокциклической проверке воздействия вещества гранитной породы на сталь, так и при оценке внешнего агрессивного воздействия эксплуатационной среды путем циклических испытаний с насыщением армированных образцов бетона в 5 %-ном растворе NaCl – высушиванием. Таким образом, цемент с миндобавкой из молотого гранитного отсева может применяться в железобетоне общестроительного назначения без ограничений, включая преднапряжение арматуры.

Выявлено (таблица 9), что при прочих равных условиях усадка бетона на цементе с 20 % миндобавки из молотого гранитного отсева на ~ 14 %...16 % превышает усадку бетона на бездобавочном цементе, но при этом ее величина на ~ 70 % меньше, чем у бетона на песчанистом портландцементе с 20 % миндобавки в виде молотого природного (кварцевого) песка. Как следствие, по причине повышенного трещинообразования при усадке песчанистого цемента, использование его в качестве вяжущего сопровождалось снижением всех исследованных показателей бетона: прочности на сжатие (кубиковой и призмной), при изгибе, упруго-деформативных свойств и других, включая *необеспечиваемую* защитную способность бетона на этом цементе по отношению к стальной арматуре. На этом основании сделан вывод о нецелесообразности использования песчанистого портландцемента в железобетоне с позиций обеспечения его эксплуатационной надежности и долговечности, а также об обоснованности замены его гранитным отсевом в производстве вяжущего с миндобавкой цементными заводами Беларуси.

Таблица 8. – Прочность на сжатие и эксплуатационные свойства бетона

Состав вяжущего			Прочность в возрасте 28 суток		Водопоглощение по массе		Водонепроницаемость		Морозостойкость	Водо- (соле-) стойкость *** после 30 циклов	
Цемент, кг	Миндобавка		МПа	%	%	Δ%	K _ф , см/с	Марка	Циклы	МПа	%
	кг	%									
350	-	-	35,0	100	4,1	-	4,5x10 ⁻⁹	W4	8 ** (300)	22,0 (26,0)	100 (100)
315	35	10	37,7	108	4,2	+2	4,0x10 ⁻⁹	W4	8 ** (300)	20,0 (24,0)	91 (92)
280	70	20	34,9	100	4,3	+5	5,5x10 ⁻⁹	W4	7 - 8 ** (250 ... 300)	17,0 (22,0)	77 (85)
245	105	30	29,7	85	4,6	+12	0,8x10 ⁻⁸	W2	4 ** (150)	-	-
280*	70	20	36,7	105	3,9	-4	1,8x10 ⁻⁹	W6	8- 12 ** (300 ... 400)	23,0 (30,0)	104 (115)

* Со снижением расхода воды на ~ 15 % за счет введения пластифицирующей добавки (равноподвижная бетонная смесь).
 ** Замораживание при t ~ (минус 55 °С) в 5 %-ном растворе NaCl образцов бетона после пропаривания (в скобках – количество циклов по 1-му методу).
 *** При насыщении в воде (или 5 %-ном растворе NaCl) – высушивании.

Таблица 9. – Физико-механические свойства бетона в зависимости от вида применяемого цемента

Вид применяемого цемента (все марки «портландцемент ПЦ 500»)	Усадка бетона, мкм (%)		Прочность на сжатие бетона класса С25/30, МПа (%)		Нагрузка при испытании балок на изгиб (оценка деформативности), кН (%)	Нагрузка при осевом сжатии балок к началу пластических деформаций (оценка упругих свойств), кН (%)	Оценка защитной способности бетона
	3 сут	42* сут	кубы	призменная			
1. Бездобавочный цемент; S _{уд} ~ 3100 см ² /г	49 (100)	146 (100)	42,8 (100)	35,9 (100)	1,48 (100)	61,0 (100)	Выдержал
2. Цемент с 20 % добавкой гранитного отсева; S _{уд} ~ 3080 см ² /г	57 (116)	166 (114)	41,5 (97)	34,2 (95)	1,35 (91)	56,0 (91,8)	Выдержал
3. Цемент песчанистый с 20 % добавкой природного (кварцевого) песка; S _{уд} ~ 3780 см ² /г	91 (186)	266 (182)	39,6 (92)	30,9 (86)	1,06 (72)	44,0 (72,1)	Не выдержал

* К 42- м суткам стабилизировалась усадка на бездобавочном цементе и цементе с гранитным отсевом.

Документальное подтверждение производственного внедрения результатов диссертационного исследования в виде справок о выпуске и реализации опытной и промышленных партий портландцемента с минеральной добавкой из гранитного отсева, а также акты о производстве сборного железобетона приведены в тексте диссертации. Из них следует, что за период 2010...2019 гг. предприятиями холдинга «Белорусская цементная компания» в общей сложности выпущено и реализовано 94 583,0 тонны портландцемента с минеральной добавкой из гранитного отсева РУПП «Гранит». С учетом снижения стоимости одной тонны цемента с данной минеральной добавкой на 40 162 руб./т (справка ОАО «Кричевцементношифер» от 24.07.2013), а после деноминации – на ~ 4,02 руб./т, общий экономический эффект составил ~ 380,224 тыс. бел. рублей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации.

1. Научно обоснована эффективность применения диспергированных гранитных отсевов (гранитной породы) в качестве минеральной добавки в клинкерный цемент с целью последующего использования его для приготовления бетона [1...14].

2. Экспериментально обоснован результатами дериватографического и рентгенофазового анализа вывод об отсутствии химического взаимодействия вещества диспергированной гранитной горной породы с продуктами гидролиза-гидратации клинкерной части цемента, а сочетание этих данных с установленным увеличением количества химически связываемой ею воды позволяет сделать вывод о физико-химической причине роста прочности цементного камня и бетона, во-первых, за счет эффекта «центров кристаллизации», который проявляют фракции продукта помола $\leq 0,3$ мкм (≤ 3000 Å), содержащиеся в нем в количестве ~ 15 % массы, и которые одновременно служат «подложкой», на которой образуется большее количество продуктов реакции цемента с водой, а фракции минеральной добавки крупнее 0,3 мкм дополняют эти эффекты, повышая структурную плотность цементного камня, что в целом обеспечивает рост прочности на сжатие цементного камня до 20 %...25 % и бетона до 10 % в оптимальной дозировке добавки ~ 15 % от массы вяжущего, характеризующегося оптимальной тонкостью помола: $S_{70} \sim 3000...3100$ см²/г [1, 2, 3, 5, 7, 10, 13].

3. Экспериментально выявлено рациональное время совместного помола в шаровой мельнице портландцементного клинкера, гипса и гранитного отсева, составляющее ~ 30 мин и обеспечивающее оптимальную тонкость помола вяжущего, соответствующую $S_{70} \sim 3000...3100$ см²/г. Установлена рациональная дозировка минеральной добавки (до 20 % его массы), что обеспечивает получение цемента марки «ПЦ 500-Д20» (класса «СЕМ II 42,5N»), соответствующего требованиям действующей нормативно-технической документации [4, 5, 7, 8, 9].

4. Экспериментально обосновано рациональное содержание добавки из гранитного отсева в цементе в количестве до 20 % его массы и влияние ее на технологические свойства бетонных смесей (увеличение на 25 %...50 % времени сохранения формуемости, снижение водоотделения до ~ 10 %...15 % и раствооротделения до 10 %...20 %, а также на прочностные, упруго-деформативные и эксплуатационные свойства бетона, что позволило обосновать вывод о возможности использования по-

лученного цемента для конструкционного бетона классов С12/15...С32/40 общестроительного назначения без ограничений, включая изделия (конструкции) с преднапрягаемой арматурой [3, 4, 9, 10].

5. Экспериментальной проверкой (выполненной при прочих равных условиях) бетона, приготовленного во всех случаях на вяжущем марки «М500» (класс по прочности «42,5») в виде: чистоклинкерного цемента, песчанистого цемента (20 % природного песка) и разрабатываемого цемента с 20 % гранитного отсева, установлено следующее. Бетон на песчанистом цементе (по причине переизмельчения его клинкерной части, что вызывает рост водопотребности, изменения в механизме гидратации и сопровождается повышенной усадкой) характеризуется увеличением деформаций усадки на 70 % и повышенным трещинообразованием, что приводит к снижению прочности на сжатие на 10 %, растяжения при изгибе – до 27 % и упруго-деформативных свойств, а также к снижению водонепроницаемости и морозостойкости – на 1...2 марки, в сравнении с бетоном на цементе с добавкой гранитного отсева и *не обеспечивает* защитную способность бетона по отношению к стальной арматуре. На этом основании сделан вывод о необходимости и рациональности замены природного песка на гранитный отсев в производстве вяжущего с минеральной добавкой белорусскими производителями цемента [1, 5, 6, 7, 11, 12, 13].

6. Производственная апробация результатов исследований подтвердила эффективность разработки за счет снижения удельных затрат в производстве цемента на 4,02 бел. руб./т и, при его выпуске предприятиями холдинга «Белорусская цементная компания» в объеме ~ 94 583,0 тонны на сумму 380,224 тыс. бел. руб. [4, 7, 11, 13].

Рекомендации по практическому использованию результатов

Экспериментально-практические результаты диссертационного исследования рекомендуется использовать:

- при производстве поргланцемента с минеральной добавкой из гранитного отсева, в том числе взамен использования природного песка;
- при производстве сборных бетонных и железобетонных изделий и в монолитном строительстве, включая изделия и конструкции с преднапряжением арматуры;
- для приготовления строительных растворов и сухих строительных смесей различного назначения;
- для других строительных работ с применением гидравлических вяжущих веществ.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ**Статьи в рецензируемых научных журналах**

1. Батяновский, Э. И. Гранитный отсев РУПП «Гранит» – направления использования и свойства / Э. И. Батяновский, А. В. Смоляков, П. В. Рябчиков // Строительная наука и техника. – 2008. – № 5 (20). – С. 7-15.
2. Батяновский, Э. И. Свойства цемента и цементного камня с минеральной добавкой в виде молотого отсева / Э. И. Батяновский, А. А. Дрозд, А. В. Смоляков // Строительная наука и техника. – 2009. – № 1. – С. 73-74.
3. Батяновский, Э. И. Технологические свойства бетонных смесей и прочность бетона с добавкой в виде молотого гранитного отсева / Э. И. Батяновский, А. А. Дрозд, А. В. Смоляков // Строительная наука и техника. – 2009. – № 2 (23). – С. 49-57.
4. Батяновский, Э. И. Эффективность «глубокой» переработки гранитного отсева РУПП «Гранит» / Э. И. Батяновский, А. А. Дрозд, П. Л. Федорович, А. В. Смоляков // Строительная наука и техника. – 2012. – С. 38-43.
5. Смоляков, А. В. Эффективность в цементе и цементном бетоне диспергированной гранитной породы / А. В. Смоляков // Наука и техника. – 2018. – № 4 (2018). – С. 297-305.
6. Смоляков, А. В. Влияние цемента с минеральными добавками из молотого природного песка и гранитного отсева на свойства тяжелого бетона / А. В. Смоляков // Проблемы современного бетона и железобетона: сборник научных трудов Ежегодный Выпуск 11. – Минск, 2019. – С. 271-287.

Статьи в сборниках научных трудов

7. Батяновский, Э. И. Долговечность железобетона с минеральной добавкой в виде молотого гранитного отсева / Э. И. Батяновский, А. В. Смоляков, А. А. Дрозд, В. И. Мацкевич // Перспективы развития новых технологий в строительстве и подготовке инженерных кадров : сб. науч. ст. / ГрГУ им. Я. Купалы. – Гродно. – 2010. – С. 288-291.
8. Смоляков, А. В. Свойства бетона на портландцементе с гранитным отсевом (ПЦГ) / А. В. Смоляков, Э. И. Батяновский // Вопросы внедрения норм проектирования и стандартов Европейского союза в области строительства: сборник научно-технических статей. в 2 т. Т. 2. – Минск, 2013. – С. 173-184.
9. Федорович, П. Л. Эффективность использования технологических гранитных отсевов РУПП «Гранит» в цементных бетонах / П. Л. Федорович, А. В. Смоляков, А. А. Дрозд, Э. И. Батяновский // Перспективные направления инновационного развития строительства и подготовки инженерных кадров: сборник научных статей XIX Международного научно-методического семинара – (Брест, 23-25.10.2014). в 2 т. Т. 2. – Брест, 2014. – С. 195-202.
10. Федорович, П. Л. Технология полного использования технологических гранитных отсевов РУПП «Гранит» в цементных бетонах / П. Л. Федорович, А. В. Смоляков, А. А. Дрозд, Э. И. Батяновский // Проблемы современного бетона и железобетона: сборник научных трудов – Минск, 2014. – С. 426-442.
11. Смоляков, А. В. Эффективная переработка гранитного отсева РУПП «Гранит» / А. В. Смоляков, А. А. Дрозд, Э. И. Батяновский // Современные проблемы внедрения европейских стандартов в области строительства: сборник международных научно-технических статей. в 2 т. Т. 2. – Минск, 2015. – С. 143-149.

Статьи в материалах конференций

12. Смоляков, А. В. Использование гранитного отсева в цементе и конструкционном бетоне / А. В. Смоляков, П. Л. Федорович, Э. И. Батяновский // Проблемы современного бетона и железобетона: Материалы III Межд. симп. (Минск, 9-11 ноября 2011). в 2 т. Т. 2 Технология бетона. – Минск; Минсктиппроект, 2011. – С. 438-451.

13. Федорович, П. Л. Эффективность применения «технологического» гранитного отсева РУПП «Гранит» / П. Л. Федорович, А. В. Смоляков // Перспективы развития новых технологий в строительстве и подготовке инженерных кадров Республики Беларусь: сборник трудов XVIII Международного научно-методического семинара – Новополоцк, 2012. – С. 148-153.

Патенты

14. Портландцемент : пат. ВУ 21709 / Э. И. Батяновский, А. В. Смоляков, Л. И. Скоцкий, А. В. Боровиков, Н. М. Топонова, И. В. Кузьмина. – Оpubл. 07.12.2017.

РЭЗІЮМЭ
Смялякоў Аляксей Уладзіміравіч

Тэхналогія і ўласцівасці цэменту з мінеральнай дабаўкай гранітнага адсёву і цяжкага канструкцыйнага бетону з яго выкарыстаннем

Ключавыя словы: цэмент, гранітны адсёў, памол, цэментавы камень, бетон, трываласць, уласцівасці.

Мэта працы: атрымаць вяжучае з мінеральнай дабаўкай змолатага гранітнага адсёву, выявіць уласцівасці і вобласць рацыянальнага ужывання цяжкага канструкцыйнага бетону з яго выкарыстаннем.

У выніку тэарэтычных і эксперыментальных даследванняў атрымана эфектыўнае вяжучае з мінеральнай дабаўкай змолатага сумесна з клінкерам і гіпсам гранітнага адсёву, выяўлена рацыянальная колькасць яе ў цэменце, адпавядаючая 15 %...20 % яго вагі, выяўлены заканамернасці яе ўплыву на ўласцівасці цэменту і цяжкага канструкцыйнага бетону ў дыяпазоне класаў C12/15...C32/40, абгрунтавана рацыянальнасць выкарыстання распрацаванага вяжучага ў канструкцыйным бетоне агульнабудаўнічага назначэння.

Дадзенымі, якія атрыманы з дапамогай дэрыватаграфічнага і рэнтгена-фазавага аналізу, паказана, па-першае, аднолькавае прадуктаў рэакцый клінкернай часткі цэменту з вадой у прысутнасці дабаўкі змолатага гранітнага адсёву (гранітнай пароды) і без яго, а, па-другое, больш высокая ступень гідратацыі клінкернай часткі цэменту пры наяўнасці дабаўкі ў вяжучым. Гэты эфект пацвяржае і адначасовы рост на ~ 14 % колькасці хімічна звязанай вады клінкернай часткай вяжучага, у якім знаходзіцца 15 % дабаўкі, а таксама рост трываласці цэментнага каменя да 20 %...25 % і бетона да 10 %. Сукупнасцю гэтых і іншых вынікаў абгрунтаваны вывад аб эфекце “цэнтраў крысталізацыі”, які працяўляюць ультрадысперсныя ($\leq 0,3$ мкм, або ≤ 3000 Å) фракцыі змолатага да $S_{\text{уд}} \sim 3000...3100$ см²/г (па прыборы “ПСХ”) адсёву, пры іх колькасці ў змолатым адсёве ~ 15 % яго вагі. У выніку зніжэння энэргетычны парог пачатку фарміравання крысталагідратных новаутварэнняў – прадуктаў ад рэакцыі цэмента з вадой, а на “падложцы” з найменьшэйшых зярнятак змолатай гранітнай пароды (змяшчаюшчай SiO₂ да 65 %...75 % вагі) яны фарміруюцца больш хутка і ў большай колькасці. Вынікам з’яўляецца ўстаноўлены рост трываласці цэментавага каменя і бетону.

Выяўлены заканамернасці ўплыву мінеральнай дабаўкі ў цэменце на кінетыку цяврдзення і ўзровень трываласці цяжкага бетона класаў C12/15...C32/40, на яго трываласныя, упруга-дэфармацыйныя і эксплуатацыйныя ўласцівасці, што дапамагло абгрунтаваць выкарыстанне цэменту з 20 %-най мінеральнай дабаўкай змолатага гранітнага адсёву ў канструкцыйным бетоне і жалезабетоне агульнабудаўнічага прызначэння.

Выканана вытворчая апрабавка вынікаў даследвання, якая пацвердзіла іх эфектыўнасць.

РЕЗЮМЕ**Смоляков Алексей Владимирович****Технология и свойства цемента с минеральной добавкой из гранитного отсева и тяжелого конструкционного бетона с его применением**

Ключевые слова: цемент, гранитный отсев, помол, цементный камень, бетон, прочность, свойства.

Цель работы: получить вяжущее с минеральной добавкой молотого гранитного отсева, определить свойства и область рационального применения тяжелого конструкционного бетона с его использованием.

В результате теоретических и экспериментальных исследований получено эффективное вяжущее с минеральной добавкой из молотого совместно с клинкером и гипсом гранитного отсева, установлено рациональное содержание ее в цементе в количестве 15 %...20 % его массы, выявлены закономерности ее влияния на свойства цемента и тяжелого конструкционного бетона в диапазоне классов С12/15...С32/40, обоснована рациональность применения разработанного вяжущего в конструкционном бетоне общестроительного назначения.

Данными, полученными с помощью дериватографического и рентгенофазового анализа показано, во-первых, идентичность продуктов реакции клинкерной части цемента с водой в присутствии добавки молотого гранитного отсева (гранитной породы) и без нее, а, во-вторых, более высокая степень гидратации клинкерной части цемента при ее наличии в вяжущем. Этот эффект подтвержден одновременным ростом на ~ 14 % количества химически связываемой воды клинкерной составляющей вяжущего с 15 % добавки, а также ростом прочности цементного камня до 20 %...25 % и бетона до 10 %. Совокупностью этих и других данных обоснован вывод об эффекте «центров кристаллизации», который проявляют ультрадисперсные ($\leq 0,3$ мкм, или $\leq 3000 \text{ \AA}$) фракции диспергированного до $S_{\text{уд}} \sim 3000...3100 \text{ см}^2/\text{г}$ (по прибору типа «ПСХ») отсева при их содержании в молотом отсеве в количестве ~ 15 % его массы. В результате понижается энергетический порог начала формирования кристаллогидратных новообразований, как продуктов реакции цемента с водой, а на «подложке» из мельчайших частиц молотой гранитной породы (содержащей SiO_2 до 65 %...75 % массы) они образуются в более высоком темпе и в большем количестве. Следствием является установленный рост прочности цементного камня и бетона.

Выявлены закономерности влияния минеральной добавки в цементе на кинетику твердения и уровень прочности тяжелого бетона классов С12/15...С32/40, на его прочностные, упруго-деформативные и эксплуатационные свойства, позволившие обосновать возможность применения цемента с 20 %-ной миндобавкой из молотого гранитного отсева для конструкционного бетона и железобетона общестроительного назначения.

Выполнена производственная апробация результатов исследований, подтвердившая их эффективность.

SUMMARY

Smolyakov Alexey Vladimirovich

Technology and properties of cement with the addition of ground granitic screening and heavy structural concrete with him

Key words: cement, granite screenings, grinding, concrete, strength, cement stone, properties.

The purpose of the work: to obtain binder with a mineral additive of ground granite screening, to determine the properties and area of rational use of heavy structural concrete with its use.

As a result of theoretical and experimental studies, an effective binder with a mineral admixture made of ground granite was screened together with clinker and gypsum, a rational content of cement in a quantity of 15 %...0 % of its mass was established, the regularities of its effect on the properties of cement and heavy structural concrete in the range of classes C12/15...C32/40, rationality of the developed binder in the structural concrete construction is justified.

The data obtained with the derivation and rengen-phase analyzes show, firstly, the identity of the reaction products of the clinker part of the cement with water in the presence of the addition of ground granitic screening (granite rock) and without it, and secondly, a higher degree of hydration of the clinker part cement in its presence in the binder. This effect is confirmed by a simultaneous increase of ~ 14 % in the amount of chemically bound water of the clinker component of the binder with 15 % of the additive, as well as an increase in the strength of the cement stone to 20 %...25 % and concrete to 10 %. A combination of these and other data substantiates the conclusion about the effect of "crystallization centers", which exhibit ultrafine dispersions ($\leq 0.3 \mu\text{m}$, or $\leq 3000 \text{ \AA}$) of the fraction dispersed to $S_{sp} \sim 3000 \dots 3100 \text{ cm}^2/\text{g}$ (according to the "PSH" type) content in the hammer dropout in an amount of ~ 15 % of its mass. As a result, the energy threshold for the onset of formation of crystalline hydrate neoforms as the reaction products of cement with water is lowered, and on the "substrate" of the smallest particles of the ground granitic rock (containing SiO_2 up to 65 %...75 % of mass), they form at a higher rate and in a larger amount. The consequence is an established increase in the strength of cement stone and concrete.

The regularities of the influence of the mineral additive in cement on the hardening kinetics and the strength level of heavy concrete of the C12/15...C32/40 classes on its strength, elasto-deformative and operational properties have been revealed, which made it possible to substantiate the possibility of using cement with a 20 % mined additive from ground granite screening for structural concrete and reinforced concrete for general construction purposes.

A production approbation of the research results was carried out, which confirmed their effectiveness.

ЛИСТ ИЗМЕНЕНИЙ

в автореферат диссертации Смолякова Алексея Владимировича
«Технология и свойства цемента с минеральной добавкой из гранитного отсева
и тяжелого конструкционного бетона с его применением»
на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности
05.23.05 – строительные материалы и изделия

1. Внести изменения в обратную сторону обложки автореферата диссертации:

Напечатано:

Официальные оппоненты

Яглов Валерий Николаевич,
доктор химических наук, профессор,
профессор кафедры «Химия» Белорусского
национального технического университета,
г. Минск

Следует читать:

Официальные оппоненты

Яглов Валерий Николаевич,
доктор химических наук, профессор,
профессор кафедры «Инженерная экология»
Белорусского национального технического
университета, г. Минск

2. Внести следующие изменения в текст автореферата диссертации:

2.1. Страница 7, таблица 2., подзаголовок второй колонки:

Напечатано

Следует читать

Средняя плотность в насыпном состоянии, ρ_0 , кг/м³

Средняя плотность в насыпном состоянии, ρ_0 , г/см³

2.2. Страница 7, таблица 2, подзаголовок четвертой колонки:

Напечатано

Следует читать

Плотность, ρ , кг/см³

Плотность, ρ , г/см³

2.3. Страница 12, рисунок 3, пояснительные данные:

Напечатано

Следует читать

a - для образцов без ЛСТ

a - для образцов без ЛСТ

(№ 1 – на вяжущем без миндобавки; № 2 – с 15 % молотого гранитного отсева);

(№ 1 – с 15 % молотого гранитного отсева; № 2 – на вяжущем без миндобавки);

b - для образцов с 0,3 % ЛСТ от МЦ

b - для образцов с 0,3 % ЛСТ от МЦ

(№ 3 – на вяжущем без миндобавки; № 4 – с 15 % молотого гранитного отсева)

(№ 3 – на вяжущем без миндобавки; № 4 – с 15 % молотого гранитного отсева)

Соискатель



А.В. Смоляков

Ученый секретарь совета

По защите диссертаций Д 02.05.05,

к.т.н., доцент



С.Н. Ковшар