

5. Измеров Н. Ф. Охрана здоровья рабочих и профилактика профессиональных заболеваний на современном этапе / Н. Ф. Измеров // Медицина труда и пром. экология. 2002. - № 1. - С. 1-7.

6. Соколова Л.А. Медико-экологические аспекты оценки профессионального риска и диагностики профессиональных заболеваний // Экология чело-

века. 2008. - № 11.-С.9-14.

**Горлач И.В.** - аспирант, Алтайский государственный технический университет, E-mail: gorchach75@mail.ru.

УДК 666.949.9

## КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТЫ ДЛЯ ГИДРОТЕХНИЧЕСКОГО СТРОИТЕЛЬСТВА

В.Г. Григорьев, В.К. Козлова, Е.Е. Андрюшина, Е.В. Шкробко, А.А. Лихошерстов

*Рассмотрена возможность получения композиционных портландцементов для гидротехнического строительства с использованием нескольких двухкомпонентных минеральных добавок.*

*Ключевые слова: портландцемент, добавки, доменный гранулированный шлак, высокоглиноземистый цемент, коррозионная стойкость.*

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в связи с интенсификацией гидротехнического строительства в Сибирском и Дальневосточном регионах России существует потребность в гидротехническом цементе для гидротехнических сооружений. Существующие ранее ТУ 21-26-14-90 «Цементы для гидротехнических сооружений Сибири» отменены в 1997 г, поэтому после 1997 г. Красноярский цементный завод вынужден маркировать отгружаемый гидростроителям цемент по общему ГОСТу 10178-85 как ПЦ400Д0-Н. Однако в данных нормах не приводятся специфические требования, относящиеся именно к цементу для гидротехнических сооружений. Таким образом, цемент для этих сооружений выпускается не совсем на законном основании, а предприятие не может показать его выпуск, как гидротехнического [1]. Согласно ГОСТ 26633-91 для выпуска гидротехнического бетона рекомендовано применять в качестве вяжущего сульфатостойкие и пуццолановые цементы. Для данных видов бетонов установлены требования по водонепроницаемости, в зависимости от условий работы W2-W8, по морозостойкости F100-F300, по пределу прочности при сжатии через 180 суток B10-B40. Водоцементное отношение должно быть в пределах 0,5-0,7, объемное водопоглощение до 5%. В сульфатостойком цементе содержание C<sub>3</sub>A не должно превышать 5%, а сумма C<sub>3</sub>A и C<sub>4</sub>AF 20%.

Однако, использование сульфатостойкого портландцемента приводит к значительному увеличению стоимости гидротехниче-

ских бетонов, так как сульфатостойкий портландцемент значительно дороже обыкновенного портландцемента и объем выпуска такого портландцемента ограничен.

Гидротехнические цементы должны отвечать повышенным требованиям по долговечности, предъявляемым к ним в условиях работы на рубеже воздушной и водной сред. В таких условиях наиболее опасна коррозия выщелачивания, а также, сульфатная и карбонатная коррозия. Опасность последней недооценивается большинством ученых и производственников. Возникновение и характер протекания процессов коррозии бетонов в гидротехнических сооружениях зависят от химического состава и температуры воды, а также, от состава и плотности бетона, скорости фильтрации в нем воды.

В соответствии с п.2.11 пособия к СНиП 2.06.08-87 «Бетонные и железобетонные конструкции гидротехнических сооружений» при проектировании состава гидротехнического бетона необходимо предусматривать применение активных минеральных добавок – доменных гранулированных шлаков, а также, зол-уноса.

Активные минеральные добавки, помимо снижения тепловыделения при твердении, способствуют связыванию Ca(OH)<sub>2</sub>, выделяющегося при гидратации минералов-силикатов и таким образом снижают вероятность выщелачивания и сульфатной коррозии. Однако, образующиеся при этом продукты гидратации не способны противостоять углекислотной коррозии. С целью повышения

стойкости к карбонатной агрессии авторы [3] рекомендуют использование цемента, минералогический и химический состав которых обеспечивает получение цементного камня повышенной плотности и образование монолитного непрерывного кристаллического каркаса. В качестве такого цемента предлагается портландцемент с добавкой белитосульфатоалюминатного клинкера, отличающегося высокой скоростью процесса гидратации. Но такой клинкер изготавливается только по специальным заказам и стоит ещё дороже, чем сульфатостойкий портландцемент.

Целью представленных исследований было получение композиционных портландцементов для гидротехнического строительства на основе рядовых портландцементных клинкеров.

Необходимо отметить, что фактический минералогический состав клинкеров многих цементных заводов России соответствует требованиям к клинкерам сульфатостойких портландцементов по содержанию трехкальциевого алюмината ( $C_3A < 5\%$ ). В мировом производстве портландцемента постоянно увеличивается доля композиционных цементов, что позволяет производителям экономить дорогостоящий клинкер, сокращать выбросы  $CO_2$  в атмосферу, получать цементы с заданным комплексом свойств, используя при изготовлении в качестве дополнительных составляющих добавки природного происхождения или добавки, представляющие собой побочные продукты металлургии, энергетики и других производств (известняк, доломит, опока, доменные гранулированные шлаки, золы-уноса ТЭС и др.).

На цементных заводах России выпуск композиционных цементов только осваивается, хотя их производство стандартизировано введением ГОСТа 31108-2003, разрешающего использовать в составе цемента до трех минеральных добавок различного состава и происхождения. В настоящее время на большинстве цементных заводов в качестве минеральной добавки используется доменный гранулированный шлак.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При изучении возможности получения композиционных цементов для гидротехнического строительства на основе обыкновенных портландцементных клинкеров был использован клинкер цементного завода ОАО «Искитимцемент», характеризующийся коэффициентом насыщения, равным 0,91; силикатным модулем 2,05; глиноземистым

модулем 1,20. Расчетный фазовый состав клинкера:  $C_3S$ -59%;  $C_2S$ -16%;  $C_3A$ -7,3%;  $C_4AF$ -14,0%. Содержание  $C_3A$ , определенное методом избирательной растворимости составило 5,4%. Для изготовления цемента использовались двухкомпонентные минеральные добавки, представленные различными вариантами смесей доменного гранулированного шлака, высокоглиноземистого клинкера алюмотермического производства, доломита Таензинского месторождения и золы ТЭЦ-3 г. Барнаула. Добавка гипса во всех цементах составляла 5%. В золе ТЭЦ-3 г. Барнаула, получающейся при сжигании бурых углей Канско-Ачинского бассейна, содержание  $CaO_{своб.}$  составляет 2,5%. Высокоглиноземистый клинкер алюмотермического производства (КВЦ 70-А) Ключевской обогатительной фабрики характеризуется следующим химическим составом:  $Al_2O_3$  – 75-77%;  $CaO$  – 17,3-20,1%;  $MgO$  – 1,21-2,1%;  $SiO_2$  – 0,1-0,97%;  $FeO$  – 0,15-0,56%. Минералогический состав клинкера представлен, в основном, однокальциевым двуалюминатом  $C_2A$  (58,7%) и однокальциевым шестиалюминатом  $CA_6$  (36,0%). Молотый клинкер обладает вяжущими свойствами, активно взаимодействует с водой. Начало схватывания 4 часа 10 минут.

Образцы, изготовленные из теста нормальной густоты, обеспечивают в трехсуточном возрасте прочность при сжатии 40 МПа. Особенностью образующихся продуктов гидратации высокоглиноземистых клинкеров такого состава является полное отсутствие в них свободного гидроксида кальция.

Кроме того, в процессе гидратации высокоглиноземистого клинкера может связываться гидроксид кальция, введенный в состав цементного теста. Величина потерь при прокаливании затвердевшего цементного камня составляет 27-28 %, что свидетельствует о повышенном содержании кристаллизационной воды в продуктах гидратации.

Композиционные цементы изготавливались совместным помолом клинкера, 5% гипса и 20% комплексной добавки. Из цементного теста нормальной густоты формовались образцы-кубики с ребром 2 см, твердевшие затем в нормальных условиях. Предел прочности при сжатии определялся через 1 сутки, 3, 7, 14, 28 суток. В 28-суточном возрасте определялись потери при прокаливании, для цементного камня, содержащего добавку доломита, п.п.п. определялись при 600°C. Содержание свободного гидроксида кальция в гидратированном цементе определялось химическим методом.

Таблица 1 – Свойства цементного камня из композиционных цементов с разными добавками

Состав и количество минеральных добавок	Прочность при сжатии, МПа					Потери при прокаливании, %	Содержание Ca(OH) <sub>2</sub> своб., %
	Сроки твердения, сут						
	1	3	7	14	28		
контрольный состав: 20% доменного гранулированного шлака	19,3	46	55,3	70,2	75,4	21,2	7,01
10 % ДГШ + 10 % доломит	21,37	47,83	56,6	71,6	77,2	20,8	9,12
10 % ДГШ + 10 % КВЦ 70 А	20,8	44,2	50,2	69,6	79,4	24,9	3,13
10 % ДГШ + 10 % зола ТЭЦ-3	21,23	40,8	46,1	63,4	71,2	21,2	8,42
10 % КВЦ 70 А + 10 % зола ТЭЦ-3	24,2	41,9	49,5	66,7	70,8	24,5	3,92
10 % КВЦ 70 А + 10 % доломит	18,7	33,2	56,4	63,5	72,5	25,4	4,3

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты определения всех перечисленных показателей приведены в таблице 1. Из сравнения приведенных результатов видно, что при введении 20% комплексной добавки прочность цементного камня во все сроки твердения близка к прочности цементного камня контрольного состава, полученного из ПЦ400Д20, в котором в качестве минеральной добавки введено 20% доменного гранулированного шлака. Замена 10% шлака доломитом и клинкером КВЦ-70А, практически не приводит к изменению прочности (составы 2, 3), при замене части шлака высококальциевой золой прочность снижается на 5-7% (состав 4). Аналогичный эффект наблюдается при использовании добавок, состоящих из КВЦ-70А и доломита (состав 6). Отличительными особенностями цементного камня, полученного из цементов, содержащих 10% высокоглиноземистого клинкера КВЦ-70А (составы 3, 5, 6), являются повышенная величина потерь при прокаливании и меньшее содержание свободного Ca(OH)<sub>2</sub>.

Повышенное количество гидратной воды в цементном камне может способствовать повышению его плотности, в сочетании со снижением количества свободного гидроксида кальция это приведет к повышению коррозионной стойкости против всех видов химической коррозии. Введение 10% высокоглиноземистого клинкера оказывается достаточным для существенного изменения рассматриваемых показателей. Поскольку при изготовлении цементов для гидротехнического строительства вводится до 40-50% доменного гранулированного шлака, можно рекомендовать получение композиционных портландцементов такого назначения, содержащих комплексные добавки составов: 30% шлака + 10% КВЦ-70А или 40% шлака + 10% КВЦ-70А.

Изучение процессов принудительной карбонизации цементного камня различного состава показывает, что продукты гидратации цементов, содержащих только шлаковую добавку, с большой скоростью поглощают значительное количество углекислого газа (6-7% по массе), цементный камень, полученный из цементов, содержащих добавку высокоглиноземистого клинкера или добавку доломита, карбонизируется медленнее с поглощением меньшего количества CO<sub>2</sub> (3-4% по массе).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С применением двухкомпонентных минеральных добавок из доменного гранулированного шлака и высокоглиноземистого клинкера могут быть получены композиционные цементы для гидротехнического строительства, характеризующиеся повышенной коррозионной стойкостью.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Е.И. Аллилуева, Л.М. Гаркун. Цемент для гидротехнических сооружений: исключение или правило? // Цемент и его применение, N1, 2007.
2. ГОСТ 10178-85 портландцемент и шлакопортландцемент. – Взамен ГОСТ 10178-76; дата введения 01.0161989 г. – М.: Изд-во стандартов, 1991.
3. И.Е. Ковалева, Н.С. Панина, М.Н. Гольшева, А.В. Шутова, С.Г. Незнамова. Цементы повышенной стойкости к карбонатной агрессии // Цемент и его применение, №6, 2009
4. Определение состава и свойств высокоглиноземистых клинкеров: отчет о НИР: 3-6 / Алт. гос. тех. ун-т: рук. В.К. Козлова, Барнаул, 2011.

*Григорьев В.Г. – к.т.н., докторант, Козлова В.К. – д.т.н., профессор, Андрюшина Е.Е. - аспирант, Шкробко Е.В. - аспирант, Лихошерстов А.А. - аспирант, Алтайский государственный технический университет, E-mail: kozlova36@mail.ru.*