

На правах рукописи



Черкасов Дмитрий Васильевич

**ПОРТЛАНДЦЕМЕНТЫ С ДОБАВКОЙ  
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ДИАТОМИТОВ  
И КОМПОЗИТЫ НА ИХ ОСНОВЕ**

Специальность 05.23.05 – Строительные материалы и изделия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Пенза 2014

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор  
**Ерофеев Владимир Трофимович**

Официальные оппоненты **Белов Владимир Владимирович**  
доктор технических наук, профессор,  
ФГБОУ ВПО «Тверской государственной  
технической университет», заведующий  
кафедрой «Производство строительных  
изделий и конструкций»

**Фомичев Валерий Тарасович**  
доктор технических наук, профессор,  
ФГБОУ ВПО «Волгоградский  
государственный архитектурно-  
строительный университет»,  
заведующий кафедрой «Общая и  
прикладная химия»

Ведущая организация: **ФГБОУ ВПО «Ивановский  
государственный политехнический  
университет»**

Защита состоится 18 декабря 2014 года в 15-00 на заседании диссертационного совета Д 212.184.01, созданного на базе ФГБОУ ВПО «Пензенский государственный университет архитектуры и строительства», по адресу: 440028, г. Пенза, ул. Германа Титова, д.28, корп.1, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО «Пензенский государственный университет архитектуры и строительства» и на сайте <http://dissovet.pguas.ru/index.php/contact-us/d-212-184-01/42-cherkasov-dmitriy-vasilevich>

Автореферат разослан 20 октября 2014 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Бакушев  
Сергей Васильевич

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Бетон и железобетон являются основным материалом строительной отрасли, мировой объем производства которых приближается к десяти миллиардам кубометров в год. По мнению многих специалистов, объемы применения этих материалов будущего будут возрастать, а области использования – расширяться. При возрастании требований к качеству строительства возникает потребность в строительных материалах, производимых с относительно низкой себестоимостью по качественным показателям и долговечности, превышающих существующие аналоги. Основными предпосылками синтеза прочности и долговечности высококачественных бетонов и других цементных композитов является более полное использование скрытой энергии портландцемента. В последние годы это обычно достигается за счет применения активных минеральных добавок, вводимых в состав вяжущих на стадии приготовления цементов с реакционно-активными минеральными добавками, связывающими «балластную» гидролизную известь в цементирующие гидросиликаты кальция, использующимися при получении бетонов и других композиционных материалов или в качестве добавочного компонента в бетонные смеси. В связи с этим разработка высокоактивных минеральных добавок, повышающих эффективность использования цемента и позволяющих получать бетоны и другие цементные композиты с более высокими физико-механическими свойствами является актуальной научной и прикладной задачей.

Диссертационная работа выполнена по НИР «Исследование искусственных наноструктурированных систем для модифицирования бетонов», выполняемой в рамках базовой части государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации на 2011 – 2013 гг. (номер государственной регистрации НИР 01201153370), в рамках гранта Союза инновационно-технологических центров России для молодых исследователей «Разработка эффективной добавки в цементные композиты» по договору №27-12 от 14 февраля 2012 г.

**Цель и задачи исследования.** Целью диссертационной работы является разработка научных основ получения высокоактивных минеральных добавок, повышающих активность цемента и физико-механические свойства бетона.

Для реализации поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Провести анализ известных способов модифицирования цементов, применяемых в России и за рубежом, а также основные способы активации минеральной добавки.

2. Выбрать сырье для получения активной минеральной добавки и разработать способы его активации.

3. Исследовать свойства разработанной высокоактивной минеральной добавки.

4. Оптимизировать количество добавки в портландцемент и исследовать структуру и свойства портландцемента с высокоактивной минеральной добавкой.

5. Разработать составы бетона на портландцементе, модифицированном высокоактивной минеральной добавкой и исследовать свойства бетона.

**Научная новизна:**

1. Научно обоснован и экспериментально подтвержден выбор активной минеральной добавки – диатомита и способа его модификации для получения композитов с улучшенными физико-механическими показателями.

2. Установлены механизмы направленного регулирования активности минеральной кремнезёмсодержащей добавки, модифицированной двумя методами: «иммобилизации» и «сборки на поверхности».

3. Выявлены закономерности повышения активности цемента и прочности цементного камня на 21-35 % при введении высокоактивного диатомита, модифицированного соляной кислотой, гидроксидом кальция и пирогенными углеродными частицами.

4. Установлены закономерности структурообразования цементных

композитов на основе цемента, модифицированного высокоактивными минеральными добавками в образовании дополнительного количества гидросиликатов кальция при связывании гидроксида кальция добавками.

5. Получены новые экспериментальные данные по увеличению прочностных показателей бетонов на 25-35 % за счет синергетического эффекта при сочетании модифицированного диатомита и пластификатора.

#### **Практическая значимость работы.**

1. В диссертации изложены научно-обоснованные технические и технологические решения получения эффективных композитов с применением портландцементов с добавкой модифицированных диатомитов.

2. Разработаны эффективные добавки в цементные композиты и технологические режимы их получения.

3. Разработаны составы бетонов с повышенными физико-механическими свойствами на основе цемента, модифицированного высокоактивной минеральной добавкой.

4. Предложены составы бетонов с пониженным расходом цемента с высокой удельной прочностью.

**Достоверность результатов исследований обеспечена** применением современных методов исследования процессов структурообразования, структуры и состава (ДТГА, ДТА, электронная абсорбционная и инфракрасная спектроскопия, оптическая и электронная микроскопия и физико-механических испытаний и воспроизводимостью результатов при большом объеме повторяющихся экспериментов, выполненных с использованием действующих государственных стандартов, нормативных документов и поверенного оборудования.

#### **На защиту выносятся:**

1. Теоретические предпосылки и практические результаты получения активных минеральных добавок, введение которых способствует улучшению физико-механических свойств цементных композитов.

2. Результаты исследований процессов гидратации и структурообразования цементной матрицы, модифицированной высокоактивными минеральными добавками.

3. Критерии выбора вида, способа введения и количества высокоактивных минеральных добавок для воздействия на структуру формирующегося цементного камня.

4. Оптимальные рецептуры цементных композиций, модифицированных высокоактивными минеральными добавками и бетонов с их применением.

5. Новые экспериментальные данные об основных физико-механических и технологических характеристиках портландцемента с добавкой модифицированных диатомитов и композитов на их основе.

**Личный вклад автора** заключается в том, что в диссертационной работе, являющейся комплексным исследованием по разработке активных минеральных добавок, установлении физико-механических свойств и технологии получения модифицированных цементных композиционных материалов, цели и задачи которого, как в теоретическом, так и в экспериментальном плане поставлены автором.

Составы цементных композиционных материалов, модифицированных высокоактивными минеральными добавками являются авторскими разработками. Автором лично обработаны, проанализированы и обобщены экспериментальные данные и другая научно-техническая информация, полученная в результате проведенных исследований.

**Реализация работы.** Результаты исследований использованы при приготовлении бетонной смеси на ОАО «Завод ЖБК-1».

**Апробация работы.** Основные положения и результаты диссертационной работы были представлены и доложены на следующих международных и российских конференциях: на международной научно-технической конференции «Актуальные вопросы строительства», 2010 г., 2013 г.; 10 междуна-

родна научна практична конференция «Бъдещите изследвания», 2014. София. Разработанные материалы экспонированы на XII международной специализированной выставке «Мир биотехнологии 2014» и награждены медалью и дипломом.

**Публикации.** Результаты исследований, отражающие основные положения диссертационной работы, изложены в 8 научных публикациях, из них 2 – в рецензируемых научных журналах из списка ВАК РФ.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, общих выводов, списка использованной литературы. Общий объем диссертационной работы составляет 176 страниц, который включает 63 рисунка, 25 таблиц и 1 приложение. Список использованной литературы включает 138 наименований российских и зарубежных авторов.

Диссертационная работа выполнена на кафедре строительных материалов и технологий Мордовского государственного университета им.Н.П. Огарёва.

Автор выражает благодарность д.т.н., профессору В.И. Бузулукову за консультации и помощь, оказанные в ходе выполнения диссертационной работы.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность выбранного направления исследований, сформулированы цель и задачи исследования, показаны научная новизна и практическая значимость работы, сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** приводится литературный обзор исследований отечественных и зарубежных авторов, посвященных вопросам структурообразования, исследованию свойств и технологии изготовления цементных композитов. Дана характеристика цементов и компонентов, используемых в производстве бетона и железобетона. Показано, что в ряде случаев в состав мине-

ральных вяжущих дополнительно вводят дисперсные вещества, часто инертные по отношению к жидкой фазе, улучшающие реологические свойства бетонных смесей с суперпластификаторами и структуру композита и как следствие этого, повышающие физико-механические свойства композитов на минеральных вяжущих. Установлено, что перспективным является направленное регулирование структуры цементных композитов за счет введения высокоактивных минеральных добавок. В связи с этим сделан анализ способов химического модифицирования кремнеземсодержащего сырья. Показано, что перспективным сырьем для получения высокоактивной минеральной добавки является диатомит. Он доступен и хорошо модифицируется химическими способами.

**Во второй главе** приведены характеристики применяемых материалов и методы исследований. В качестве вяжущих использовали портландцемент ОАО «Мордовцемент», соответствующих ГОСТ 31108-2003.

Крупный и мелкий заполнители соответствовали ГОСТ 8736-93 «Песок для строительных работ. Технические условия» и ГОСТ 9757-90 «Гравий, щебень и песок искусственные пористые. Технические условия».

В качестве исходного сырья для получения высокоактивной минеральной добавки применяли диатомит Инзенского месторождения.

Для химического модифицирования поверхности минеральной добавки применяли следующие вещества: гидроксид кальция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (ГОСТ 3262-77); оксид кальция  $\text{CaO}$  (ГОСТ 8677-76); соляная и серная кислоты марки «Ч»; полиэтиленгликоль ПЭГ 20000; карбоксиметилцеллюлоза марки «Ч». В качестве жидкости затворения использовалась вода техническая (ГОСТ 4797-89); суперпластификатор С-3.

Для исследования активности минеральной добавки применяли химический анализ, дифференциальный термогравиметрический анализ, электронная адсорбционная и инфракрасная спектроскопия, оптическая и электронная микроскопия.

Структурообразование цементного камня исследовали рентгенофаз-



ным анализом.

При исследовании физико-технических свойств цементных композитов применялись методы исследований, регламентируемые действующими ГОСТами.

При проведении экспериментов использовали математические методы планирования эксперимента путем реализации плана КОНО с количеством опытов равным 9. Обработка и анализ экспериментальных данных проводились на ЭВМ с применением статистических методов.

**В третьей главе** приведены теоретические и экспериментальные исследования по разработке высокоэффективной добавки для модифицирования цемента. В качестве такой добавки используется диатомит. Создание прочных адгезионных контактов в системе связующее – минеральный наполнитель и улучшение свойств цементных композитов достигается за счет активации поверхности минеральной добавки. Активацию поверхности диатомита предложено осуществлять путем закрепления на поверхности молекул модификатора и прививкой на первом этапе к поверхности простых химических соединений, которые на последующих этапах подвергают дальнейшим последовательным процессам.

В химической технологии такие методы активации разделяются на группы «иммобилизации» и «сборки на поверхности». Модифицирование поверхности диатомита первым методом предложено осуществлять обработкой частиц минеральными кислотами и гидроксидом кальция. Вследствие высокой открытой пористости диатомита, достигающей 70-75% и высокого сорбционного потенциала, тонкие частицы диатомита способны насыщаться растворенными в воде веществами. При обработке минеральными кислотами на поверхности и в порах кремнезёма к присутствующим объемам силоксановых и силанольных групп добавляются новые силанольные группы, обогащенные от растворимых примесей, присутствующих в диатомите, кроме того, растворяются биогенные вещества. В цементной композиции силанольные и силановые группы, взаимодействуя с продуктами гидратации цемента,

образуют гидросиликаты кальция, которые будут играть роль активных центров кристаллизации новых фаз и тем самым улучшать структуру и повышать прочность цементного камня. Другой модификатор – гидроксид кальция в результате диссоциации и химического взаимодействия с силанольными и силоксановыми группами, присутствующими на поверхности диатомита, образует фрагменты молекул гидросиликата кальция – центры кристаллизации, связанные химически с матрицей кремнезёма. Вторичный гидролизный гидроксид кальция, выделяемый гидратирующимися алитом и белитом диффундирует в пористое пространство диатомита и образует в последующие периоды дополнительное количество гидросиликатов кальция.

Модификация поверхности диатомита методом «сборки на поверхности» твердой фазы осуществляется путём нанесения углеродных микрочастиц, образующихся как продукты термического разложения органических соединений, предварительно адсорбированных поверхностью диатомита. Для этого используются такие вещества, как крахмал, карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), поливиниловый спирт (ПВС), полиэтиленгликоль с  $MW = 20000$  г/моль (ПЭГ – 20000), имеющие в своей полимерной цепи активные в адсорбционном отношении гидросильные, карбоксилатные и эфирные функциональные группы. Благодаря указанным группам полимерные цепи молекул модификаторов точно адсорбируются несколькими участками на поверхности частиц диатомита, создавая прочные адсорбционные комплексы. Адсорбция соединений происходит в основном за счет образования водородных связей между гидросиликатными, карбоксилатными и эфирными группами (молекул модификаторов) и силоксановыми и силанольными группами, расположенными на поверхности кремнезёма, образуемые углеродные микрочастицы будут являться (рис.1) центрами кристаллизации в цементных системах.

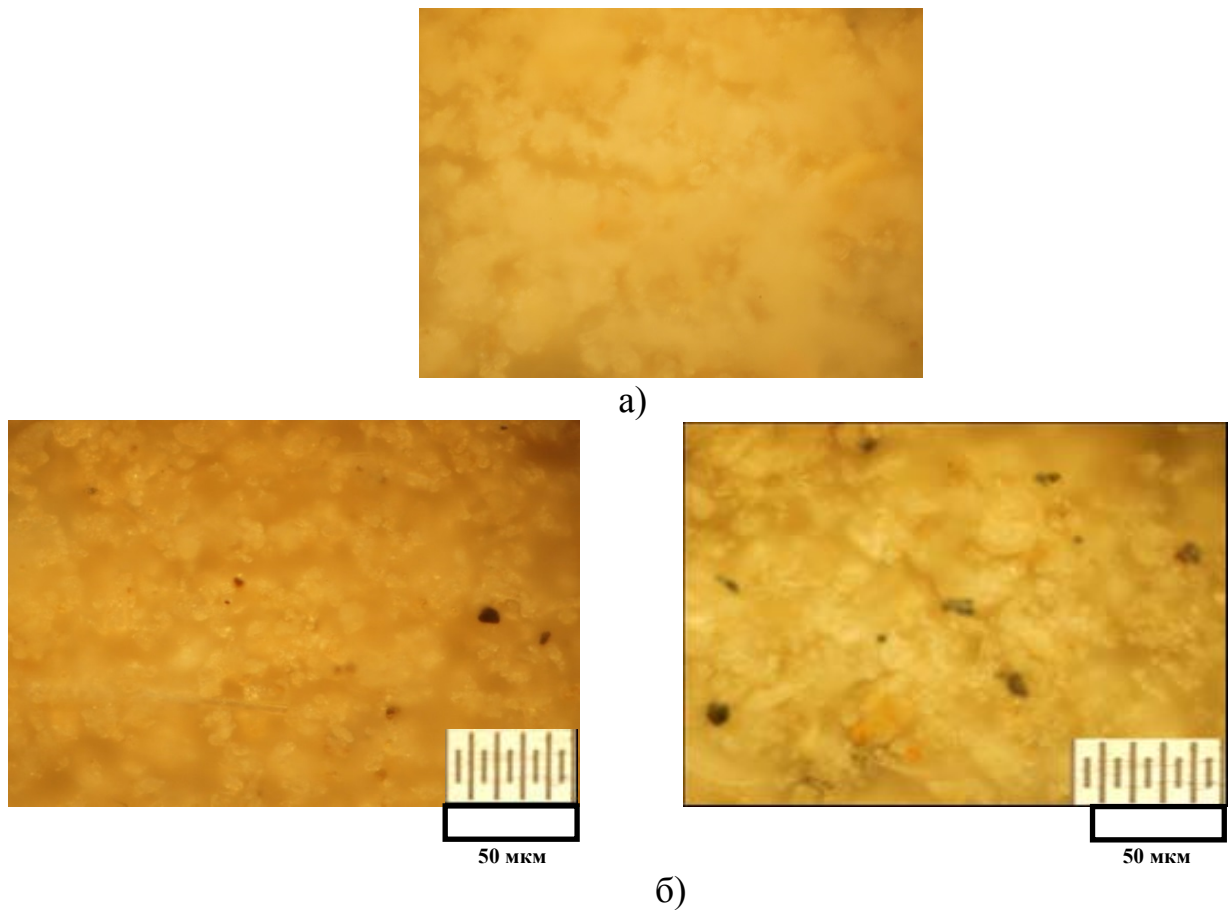


Рис. 1. Микроснимки поверхности модифицированного диатомита а) диатомит исходный; б) диатомит модифицированный частицами углерода.

Экспериментальными исследованиями осуществлена оптимизация режимов проведения модификации поверхности диатомита различными модификаторами и установлены изменения, происходящие при этом.

Полученные результаты приведены на рисунках 2 – 5.

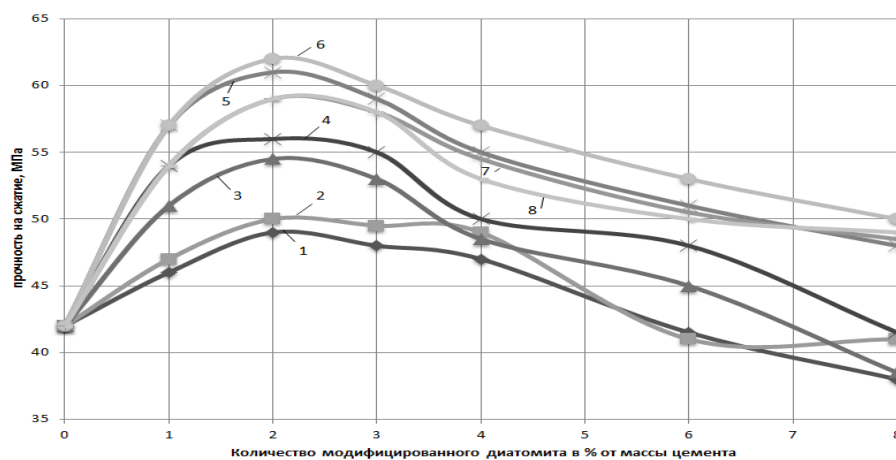


Рис. 2. Зависимость изменения прочности цементного камня от количества вводимого модифицированного диатомита и концентрации раствора соляной кислоты. 1- 0%; 2 – 2%; 3 – 4%; 4 – 5%, 5 – 6%; 6 – 8%; 7 – 10%; 8 – 14%.

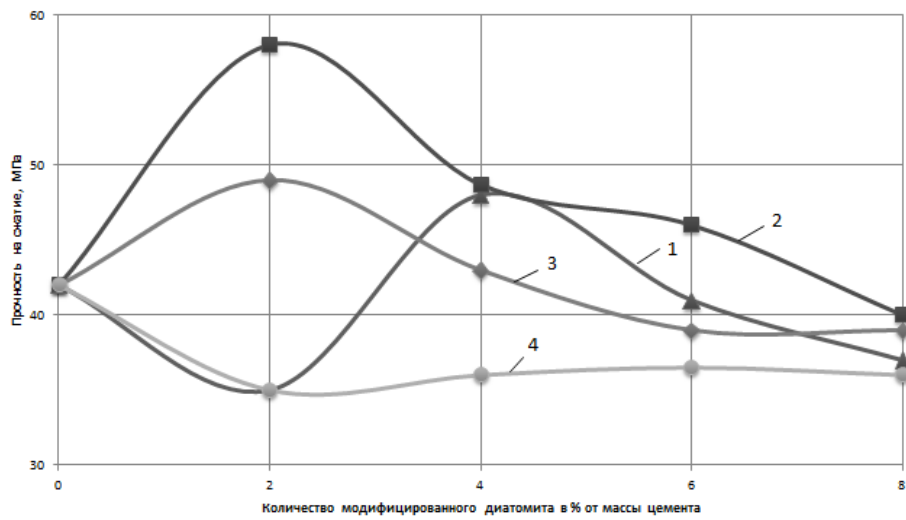


Рис. 3. Зависимость изменения прочности цементного камня от количества вводимого модифицированного диатомита и концентрации серной кислоты: 1 – 0%; 2 – 5%; 3 – 10%; 4 – 15%.

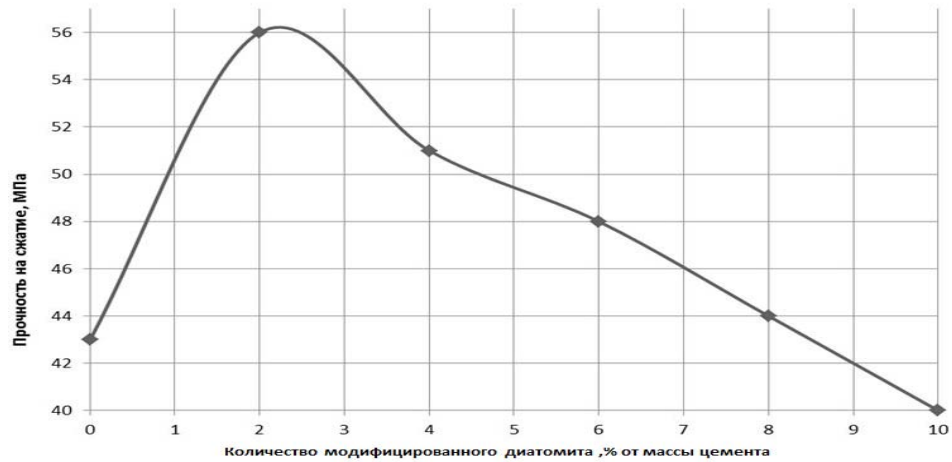


Рис. 4. Влияние количества диатомита, модифицированного гидроксидом кальция на прочность цементного камня при сжатии.

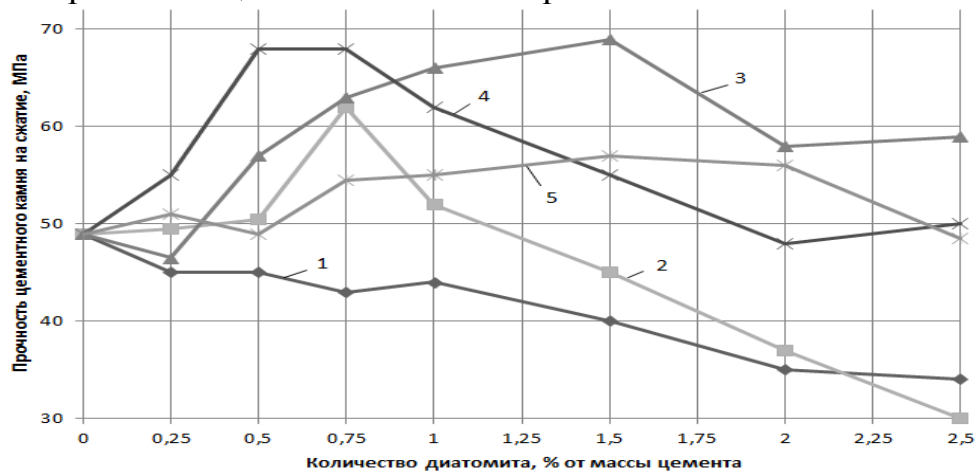


Рис. 5. Влияние содержания диатомита, модифицированного макрочастицами углерода на прочность цементного камня при сжатии, где 1 – диатомит немодифицированный; 2 – диатомит модифицированный крахмалом; 3 – диатомит модифицированный КМЦ; 4 – диатомит модифицированный ПВХ; 5 – диа-

томит модифицированный ПЭГ – 20000.

Разработан способ модифицирования поверхности диатомита микро-частицами углерода. Показано, что наиболее эффективное модифицирование поверхности диатомита достигается 1% раствором карбоксиметилцеллюлозы и 1 % раствором поливинилового спирта с последующим прокаливанием в атмосфере азота при температуре 350-370 °С. При этом диатомит предварительно выдерживается в этих растворах при температуре 70-80 °С в течение 2 часов, а водотвердое соотношение смеси составляет  $m_{ж} : m_{ТВ} = 3 : 1$ .

С помощью элементного и химического анализов, ИК-спектроскопии и термического анализа изучены свойства модифицированного диатомита. Установлено, что модифицирование поверхности диатомита приводит к образованию активных групп, в результате чего частицы диатомита превращаются в центры кристаллизации цементных систем.

Оптимизировано количество добавки в цемент. Установлено, что оптимальное количество диатомита, модифицированного минеральными кислотами, составляет 2 %; диатомита модифицированного гидроксидом кальция, 2%; диатомита, модифицированного карбоксиметилцеллюлозой, 1÷1,5%; диатомита, модифицированного поливиниловым спиртом, 0,5÷0,75%.

Показано, что введение в состав цементных композитов диатомита, модифицированного минеральными кислотами, способствует повышению прочности цементного камня на сжатие до 36,9%; диатомита, модифицированного гидроксидом кальция – на 30%; диатомита, модифицированного микро-частицами углерода до 42 %. Введение диатомита, модифицированного микро-частицами углерода, способствует повышению прочности цементного камня при изгибе до 88%.

Наиболее эффективное увеличение прочности цементного камня на сжатие (42%) произошло за счет введения диатомита, модифицированного карбоксиметилцеллюлозой, и на 38% модифицированного поливиниловым спиртом. Наибольшее увеличение прочности цементного камня при изгибе

произошло при добавлении диатомита, модифицированного карбоксиметилцеллюлозой, 40%; поливиниловым спиртом, 88%; и полиэтиленгликолем, 70%.

**Четвертая глава** посвящена исследованию структуры и свойств цементных композитов с добавкой модифицированного диатомита.

Для определения влияния модифицирующих добавок, цементные композиты исследовались методами термогравиметрии и оптической микроскопии.

Изучены процессы структурообразования цементных композитов с добавкой модифицированного диатомита с помощью рентгеноструктурного анализа.

Рентгеноструктурный анализ показал, что в цементном камне с модифицированной добавкой остаточное количество безводных силикатных фаз  $C_3S$  (2,776 и 2,73 Å) и  $C_2S$  (2,785 и 2,748 Å) в возрасте 28 суток понижено, что свидетельствует об активации процессов гидратации в цементах со всеми видами добавок. Установлено, что в цементах с добавкой модифицированного диатомита известь вступает во взаимодействие с аморфным кремнеземом диатомита с образованием на поверхности его частиц гидросиликатных структур, осаждающихся на частицах микронаполнителя (добавки) и углеродных частицах. В цементах с добавкой модифицированного диатомита отражения силикатных структур имеют многоступенчатый вид, что свидетельствует о том, что на поверхности цементных зерен в местах выхода силикатных минералов в присутствии гидратной извести и модифицированного диатомита образуются тонкодисперсные деформировано-напряженные гидросиликатные структуры различного строения, которые способствуют повышению прочности цементного камня с добавками.

Изучены основные свойства портландцемента с минеральными добавками. Данные исследования приведены в табл. 1-3 и на рис.6 и 7, из которых следует:

- активные минеральные добавки незначительно уменьшили сроки

схватывания портландцемента;

- нормальная густота цементного теста с добавкой ДХВ и ДМИ составляет 27,3% и 27,4% с добавкой ДМКМЦ – 28,1%, а портландцемента без добавок – 28%, т.е. добавки практически не оказывают существенного влияния на водопотребность;

- минеральные добавки не влияют на равномерность изменения объема цементного камня по сравнению с контрольным;

- цементный камень на портландцементе с минеральными добавками более интенсивно набирает прочность по сравнению без добавок;

- активные минеральные добавки практически не изменяют водопоглощение цементного камня;

- наиболее эффективным способом введения добавок в цемент является отдельный способ с применением суперпластификаторов.

Таблица 1

Влияние добавок на нормальную густоту и сроки схватывания цемента

№ п/п	Вид вяжущего	Нормальная густота, %	Сроки схватывания час – мин.	
			Начало схватывания	Конец схватывания
1.	Портландцемент М500	28,0	1 – 20	4 – 01
2.	Портландцемент с добавкой ДХВ	27,3	1 – 34	3 – 57
3.	Портландцемент с добавкой ДМИ	27,4	1 – 56	4 – 27
4.	Портландцемент с добавкой ДМКЦМ	28,1	1 – 28	3 – 52

Таблица 2

Прочностные свойства цементного камня из теста нормальной густоты с различными добавками

Наименование показателей	Цемент с добавкой			Цемент без добавки
	ДХВ	ДМИ	ДМКМЦ	
Нормальная густота, %	27,3	27,4	28,1	28
Прочность на сжатие, МПа	65,8	62,4	68,2	48
Прочность при изгибе, МПа	2,5	2,45	4,2	2,4

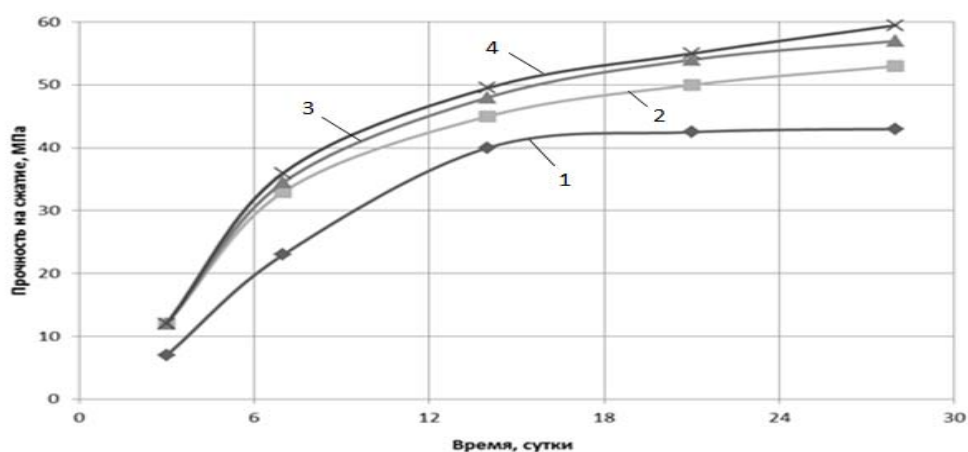


Рис. 6. Кинетика набора прочности смешанного вяжущего. 1 – портландцемент; 2 – портландцемент с добавкой диатомита модифицированного гидроксидом кальция; 3 – портландцемент с добавкой диатомита модифицированного соляной кислотой; 4 – портландцемент с добавкой диатомита модифицированного углеродными микрочастицами.

Пятая глава посвящена исследованию бетонов на основе портландцемента с добавками модифицированного диатомита и в совокупности с суперпластификатором.

Из таблиц 4 и 5 следует, что при В/Ц=0,5 и одинаковом расходе цемента прочность бетона повышается от 21 до 34 МПа. При сохранении марки бетона достигается снижение расхода цемента.

Таблица 3

Составы бетонных смесей

Номер состава	Расход компонентов на 1 м <sup>3</sup> смеси, кг						
	Цемент М400	Щебень	Песок	Вода	ДХВ	ДМИ	ДМКМЦ
Состав 1 (контрольный)	355	1150	730	186	-	-	-
Состав 2	355	1150	730	186	8,2	-	-
Состав 3	355	1150	730	186	-	8,2	-
Состав 4	355	1150	730	186	-	-	6,15

Примечание: ДХВ – диатомит, модифицированный соляной кислотой; ДМИ – диатомит, модифицированный гидроксидом кальция; ДМКМЦ – диатомит, модифицированный микрочастицами углерода.



В результате проведенных исследований разработаны эффективные составы бетонов с применением портландцементов с добавкой модифицированных диатомитов и суперпластификатора.

Таблица 4

Результаты испытаний бетона на сжатие

Номер состава	Плотность бетона, кг/м <sup>3</sup>	Прочность на сжатие, МПа	Прирост прочности, %
Состав 1 контрольный	2330	20,2	-
Состав 2	2365	26,5	+31,1
Состав 3	2350	24,6	+21,3
Состав 4	2370	27,1	+34,1

Разработаны рекомендации по подбору составов бетонов на цементе с добавкой модифицированного диатомита. Показано, что для этого может использоваться применяемая методика подбора составов тяжелых бетонов, в которой цемент с добавкой модифицированного диатомита принимается как цемент с более высокой активностью.

При совместном действии модифицирующих добавок и суперпластификатора обнаружен синергетический эффект, проявляющийся в большем повышении прочности бетона по сравнению с прочностью цементного камня с добавками-модификаторами без суперпластификатора. За счет уменьшения водосодержания в бетонной смеси, улучшения реотехнологических свойств и образования стесненных контактных взаимодействий через более тонкие прослойки воды более тонкие прослойки воды более полно протекают процессы гидросиликатного образования. В таблице 5 приведены результаты испытания бетонов с одинаковыми расходами цемента, при В/Ц = 0,43 и содержании суперпластификатора С-3 в количестве 0,8% от массы цемента.

Таблица 5

Результаты испытаний бетона с суперпластификатором и модифицирующими добавками

Номер состава	Плотность бетона, кг/м <sup>3</sup>	Прочность на сжатие, МПа	Прирост прочности, %
Состав 1 контрольный	2355	29,0	-
Состав 2	2380	38,7	33,4
Состав 3	2390	39,2	35,2
Состав 4	2370	36,4	25,5

Наиболее эффективными добавками-модификаторами в пластифицированных бетонах являются диатомит, обработанный кислотами и диатомит, модифицированный гидроксидом кальция.

Разработаны технологические схемы производства активной минеральной добавки и приготовления бетонной смеси на цементе с добавкой модифицированного диатомита (рис. 7 и 8). Показано, что приготовление бетонной смеси можно производить по существующей технологии с изменением последовательности загрузки компонентов.

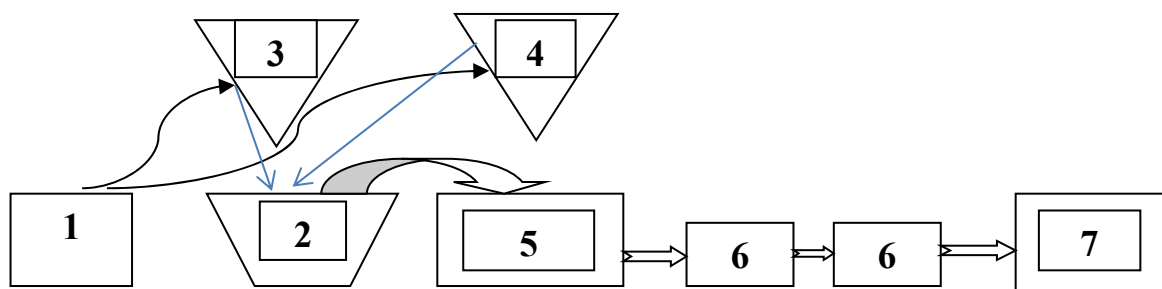


Рис. 7. Принципиальная схема производства активной минеральной добавки:

1 – склад исходных материалов, 2 – подогреваемая емкость, 3, 4 – дозаторы, 5 – емкость для хранения готового продукта, 6 – участок расфасовки, 7 – склад готовой продукции.

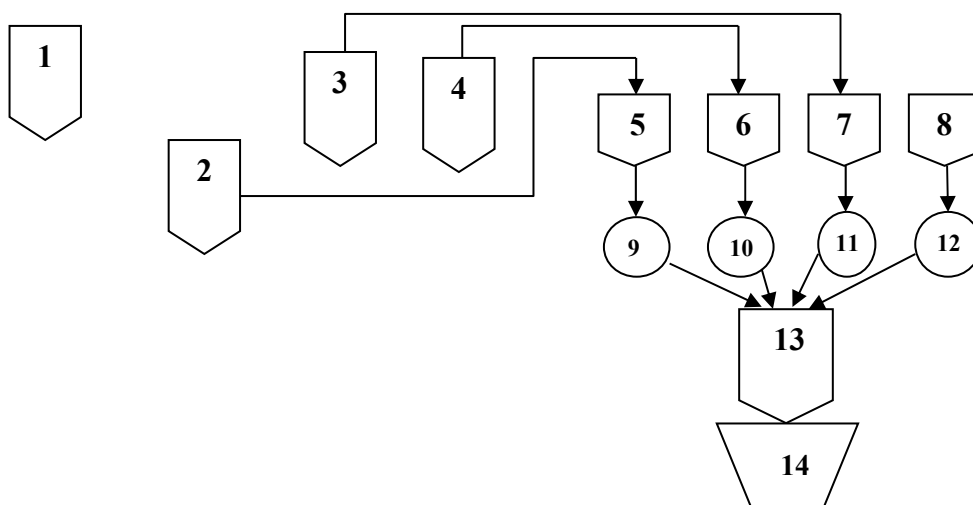


Рис. 8. Технологическая схема приготовления бетонной смеси на портландцементе с добавкой модифицированного диатомита: 1 – склад песка, 2 – склад добавки; 3 – склад щебня; 4 – склад цемента; 5, 6, 7, 8 – расходные бункера добавки, цемента, щебня, песка; 9, 10, 11, 12 – дозаторы добавки, цемента, щебня, песка; 13 – бетоносмеситель; 14 – бункер-накопитель бетонной смеси.

Разработанная технология использована при приготовлении бетонных смесей на ОАО «Завод «ЖБК – 1» г. Саранска. Применение добавок позволяет снизить расход цемента с сохранением свойств бетона и соответственно снизить стоимость бетона. Экономический эффект от применения добавок составляет  $150,07 \div 310,07$  руб. с  $1 \text{ м}^3$  бетона.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. На основе комплексных теоретических и экспериментальных исследований разработаны цементные композиты с улучшенными физико-техническими свойствами. Установлено, что качество цементных композитов можно существенно улучшить за счет введения в цемент высокоактивных минеральных добавок. Показано, что для получения таких добавок пригодно широко доступное кремнеземсодержащее сырье – диатомит.

2. Научно обоснованы и экспериментально подтверждены способы химического модифицирования диатомита и дана оценка новообразованиям в цементных композитах. Предложено осуществлять модифицирование

диатомита двумя методами: иммобилизации и сборки на поверхности. Выявлено, что при модифицировании по методу иммобилизации наиболее пригодны соляная и серная кислоты и гидратная известь, а метод сборки на поверхности оказался наиболее эффективным в случае прививки на поверхности частицы диатомита микрочастиц углерода.

3 Разработаны способы модифицирования поверхности диатомита методом иммобилизации. Установлено, что оптимальными при модифицировании диатомита минеральными кислотами являются следующие условия:

- при модифицировании соляной кислотой (6-8 % раствор соляной кислоты): водотвердое соотношение смеси  $m_{ж} : m_{тв} = 3:1$ ; температура среды –  $93 \div 95$  °С; продолжительность модифицирования – 4 часа.

- при модифицировании серной кислотой (5% раствор серной кислоты): водотвердое соотношение смеси  $m_{ж} : m_{тв} = 3:1$ ; температура среды –  $93 \div 95$ °С; продолжительность модифицирования – 4 часа).

Выявлено, что при модифицировании диатомита гидроксидом кальция оптимальными являются следующие условия: соотношение  $v(\text{CaO}) : v(\text{SiO}_2) = 0,2 : 1$ ; соотношение смеси  $m_{ж} : m_{т} = 7 : 1$ ; температура среды -  $93 \div 95$ °С; продолжительность модифицирования не менее 2 часов.

4. Разработан способ модифицирования поверхности диатомита микрочастицами углерода. Показано, что наиболее эффективное модифицирование поверхности диатомита достигается 1% раствором карбамидметилцеллюлозы и 1 % раствором поливинилового спирта с последующим прокаливанием в атмосфере азота при температуре 350-370 °С. При этом диатомит предварительно выдерживается в этих растворах при температуре 70-80 °С в течение 2 часов. Водотвердое соотношение смеси составляло  $m_{ж} : m_{тв} = 3 : 1$ .

5. С помощью элементного и химического анализ, ИК-спектроскопии и термического анализа изучены свойства модифицированного диатомита. Установлено, что модифицирование поверхности диатомита приводит к образованию активных групп, в результате чего частицы диатомита превращаются в центры кристаллизации цементных систем.

6. Методами химического анализа, ИК-спектроскопии, термографического анализа установлено, что после модифицирования

диатомита на его поверхности активные группы, способны взаимодействовать с составляющими цемента. Показано, что такие частицы при гидратации цемента являются центрами кристаллизации.

7. Исследовано влияние разработанных минеральных добавок на основные свойства портландцемента. Установлено, что оптимальное количество диатомита модифицированного минеральными кислотами составляет 2%, диатомита модифицированного гидроксидом кальция – 2%; диатомита модифицированного карбамидметилцеллюлозой -  $1 \div 1,5$  % , диатомита модифицированного поливиниловым спиртом -  $0,5 \div 0,75$ %. При этом добавление диатомита модифицированного минеральными кислотами повышает прочность цементного камня на сжатие до 36,9%, диатомита модифицированного гидроксидом кальция - на 30%, диатомитом модифицированного микрочастицами углерода до 42 %. Введение диатомита модифицированного микрочастицами углерода повышает прочность цементного камня при изгибе до 88%. Выявлено, что разработанные добавки незначительно снижают сроки схватывания, а остальные свойства практически не меняют.

8. Изучены процессы структурообразования цементных композитов с добавкой модифицированного диатомита. Рентгеноструктурные исследования показали, что интенсивность безводных силикатных фаз  $C_3S$  (2,776 и 2,73 Å) и  $C_2S$  (2,785 и 2,748 Å) относительно отражений  $Ca(OH)_2$  (2,63 Å) в возрасте до 28 суток значительно выше, что свидетельствует об активации процессов гидратации в цементах со всеми видами добавок. Установлено, что в цементах с добавкой модифицированного диатомита известь вступает во взаимодействие с аморфным кремнеземом диатомита с образованием на поверхности его частиц гидросиликатных структур, осаждающихся на частицах микронаполнителя (добавки) и углеродных частицах. В цементах с добавкой модифицированного диатомита отражения силикатных структур имеют многоступенчатый вид, что свидетельствует о том, что на поверхности цементных зерен в местах выхода силикатных минералов в присутствии гидратной извести и модифицированного диатомита образуются тонкодисперсные деформировано-напряженные гидросиликатные структуры различного строения, которые способствуют повышению прочности цементного

камня с добавками.

9. Получены новые данные о влиянии на свойства бетона добавки модифицированного диатомита. В лабораторных и производственных условиях выявлено, что применение цемента с добавкой модифицированного диатомита в производстве бетонных смесей позволяет снизить его расход на 15 – 17% без ухудшения свойств бетона. Установлено, что бетон, содержащий цемент с добавкой модифицированного диатомита, при пониженном расходе цемента обладает лучшей морозостойкостью, чем на обычном цементе.

10. Разработаны рекомендации по проектированию составов бетонов на портландцементе с добавкой модифицированного диатомита. Показано, что можно применять для проектирования составов бетонной смеси существующую методику, где цемент с добавкой модифицированного диатомита необходимо принимать как цемент с более высокой активностью.

11. Разработанные добавки применялись при производстве бетонных смесей на ОАО «Завод ЖБК-1». Установлено, что применение разработанных добавок снижает расход цемента на 15%. Это позволило снизить стоимость 1 м<sup>3</sup> бетона в зависимости от применяемой добавки на 150,07 ÷ 310,07 руб.

#### **Основные публикации по теме диссертации:**

Публикации в изданиях, рекомендованных Перечнем ВАК:

1. Черкасов Д.В. Активная минеральная добавка на основе химически модифицированного диатомита /В.Д. Черкасов, В.И. Бузулуков, А.И. Емельянов, Е.В. Киселев, Д.В. Черкасов //Известия вузов. Строительство. 2011. №12. С.50-55.

2. Черкасов Д.В. О химическом модифицировании диатомита и возможности его дальнейшего использования в качестве активной минеральной добавки в цементы / В.Д. Черкасов, В.И. Бузулуков, А.И. Емельянов, Д.В. Черкасов // Вестник Волгоградского архитектурно-строительного университета. Серия: «Строительство и архитектура», вып. 31 (50). Ч.2. 2013. С. 207-211.

Публикации в других изданиях:

1. Черкасов Д.В. Активная минеральная добавка на основе кислотно-модифицированного диатомита / В.Д. Черкасов, В.И. Бузулуков, Е.В. Киселев, А.И. Емельянов, Д.Е. Давыдов, Д.В. Черкасов // Вестник Волжского регионального отделения РААСН. Вып. 15. – Н.Новгород, ННГАСУ, 2012. С.176-179.

2. Черкасов Д.В. Эффективная добавка в цементные композиты на основе диатомита / В.Д. Черкасов, В.И. Бузулуков, Е.В. Киселев, А.И. Емельянов, Д.Е. Давыдов, Д.В. Черкасов // Вестник отделения строительных наук РААСН, 2012. Вып. 15. С.220-222.

3. Черкасов Д.В. Эффективность применения в цементах химически модифицированного диатомита. Сообщение 1. Диатомит, модифицированный минеральными кислотами / В.Д. Черкасов, В.И. Бузулуков, Е.В. Киселев, А.И. Емельянов, Д.Е. Давыдов, Д.В. Черкасов / Актуальные вопросы строительства: Материалы международной научно-технической конференции. В 2 ч. Ч.1. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2010. С.205-207.

4. Черкасов Д.В. Эффективность применения в цементах химически модифицированного диатомита. Сообщение 2. Диатомит, модифицированный гидроксидом кальция / В.Д. Черкасов, В.И. Бузулуков, Е.В. Киселев, А.И. Емельянов, Д.Е. Давыдов, Д.В. Черкасов // Актуальные вопросы строительства: Материалы международной научно-технической конференции. В 2 ч. Ч.1. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2010. С.207-209.

5. Черкасов Д.В. Новая модифицирующая добавка для цементсодержащих систем / А.И. Емельянов, В.И. Бузулуков, В.Д. Черкасов, Д.В. Черкасов // Бъдещите изследвания: Материали за 10 международна научна практика конференция. – София, БялГРАД-БГ, 2014, Т.45. С.43-46.

6. Черкасов Д.В. Эффективность применения карбонизированного диатомита в цементных композитах / В.И. Бузулуков, В.Т. Ерофеев, А.И. Емельянов, Д.В. Черкасов // Бетон и железобетон – взгляд в будущее: Научные труды III Всероссийской (международной) конференции по бетону и железобетону

бетону (Москва, 12 – 16 мая 2014 г.): в 7 т. Т.5 «Новые эффективные бетоны и технологии. Легкие и ячеистые бетоны. Образование и подготовка кадров. – Москва: МГСУ, 2014. – С.3-6.