

Введение Перспектива развития строительной отрасли предполагает значительное увеличения производства цемента. Современная технология производства портландцемента имеет, в основном связанные с высокой температурой обжига недостатки: выбросы побочных загрязняющих продуктов в окружающую среду, большие производственные и энергетические затраты, высокая металлоемкость предприятий, высокие требования к качеству состава карбонатно-глинистого сырья (ограничивается содержание MgO до 5%). Одна из возможных альтернатив портландцементу – это композиционные бесклинкерные гидравлические вяжущие на основе романцемента, состоящих из карбонатных (в том числе доломитизированных, с содержанием MgCO₃ до 20%) и алюмосиликатных пород. Промышленное производство вяжущих перспективно в масштабах промышленного производства, т.к. при производстве используется природное сырье широко распространенные во всем мире: известняки, мергели, глины, мировые запасы которых практически неисчерпаемы на обозримую перспективу, несмотря на присутствие нежелательных примесей – оксидов MgO. Данные вяжущие получают путем обжига сырья «не до спекания» при температуре 800 – 1000 °С, в результате обожженный материал способен к гидравлическому твердению, отличается низкими энергозатратами при производстве и лучшими экологическими показателями по сравнению с цементными материалами. [1-3] Экспериментальная часть При выполнении исследований были использованы следующие материалы: - глина Коцаковского месторождения р. Татарстан - доломит Матюшинского месторождения р. Татарстан пластификаторы: Melment F10, Melflux 1641, Melflux 5581 ускорители твердения: Формиат кальция, Хлорид кальция, Сульфат магния обезвоженный. Химический состав глины (мас. %): SiO₂ – 68,47; Al₂O₃ – 13,17; Fe₂O₃ – 5,76; CaO – 1,65; MgO – 1,91; K₂O – 1,67; TiO₂ – 0,78; SO₃ – 0,06; Na₂O – 0,37; P₂O₅ – 0,13; MnO – 0,1; потери при прокаливании – 5,51. Минеральный состав глины (мас. %): смектит – 44; Слюда – 4; Кварц 36; Плагиоклаз – 6; Калиевый полевой шпат – 5; Каолинит + хлорит 2. Химический состав доломита (мас. %): SiO₂ – 3,25; Al₂O₃ – 0,84; Fe₂O₃ – 0,16; CaO – 29,38; MgO – 20,48; K₂O – 0,01; TiO₂ – 0,04; SO₃ – 0,05; Na₂O – 0,01; P₂O₅ – 0,02; MnO – 0,05; потери при прокаливании – 45,25. Минеральный состав доломита (мас. %): Кварц – 1; Доломит – 99. Базовое вяжущее (романцемент) готовилось следующим образом: 1. Расчет сырьевой шихты производился по коэффициенту насыщения для портландцемента, с изменением коэффициента при SiO₂ с 2,8 на 1,87 (т.к. C₃S не образуется, SiO₂ связывает меньшее количество CaO) [4]. Коэффициент насыщения принимает вид : $KH =$ Шихта для получения романцемента и гидравлической извести была выбрана 2-х компонентная (глинистая и карбонатная породы), поскольку в этом случае возможно составление искусственной сырьевой шихты с различным содержанием свободного CaO. Получение бесклинкерного вяжущего осуществлялось следующим образом: 2. по формуле (1) с KH в диапазоне 0,6-1

рассчитывалось соотношение между глиной и доломитом в м.ч.; 3. производился совместный помол компонентов в пружинном диспергаторе до удельной поверхности 300 м²/кг; 4. обжиг шихты при температуре от 750 – 950 °С (обязательное условие вентилирование внутреннего пространства печи во время обжига для удаления СО₂), время выдержки до 240 мин; 5. быстрое охлаждение романцемента на воздухе. Предел прочности при сжатии композиционного бесклинкерного вяжущего определялись для образцов, твердевших 28 суток в нормальных условиях. Испытания основных свойств композиционного бесклинкерного вяжущего осуществлялось по ГОСТ 30744 Результаты исследований В результате проведенных исследований было установлено, что композиционное вяжущее состава (мас. %): романцемент 100%; пластификатор Melflux 1641 – 2,5; хлорид кальция – 4; сульфат магния – 4; будет обладать наибольшей прочностью. В таблице 1 и на рисунках 1–4 приведены результаты исследований режима обжига романцемента, влияния добавок пластификаторов Melment F10, Melflux 1641, Melflux 5581; добавок ускорителей: хлорид кальция, формиат кальция, сульфат магния на предел прочности при сжатии и нормальную густоту теста. С целью оптимизации режима обжига был проведен эксперимент методом ротатабельного композиционного центрального планирования (РКЦП). Получена следующая математическая модель, описывающие влияние КН (x₁), температуры (x₂), времени обжига (x₃) на прочность романцемента (y), в 28 сут. возрасте:

$$y = 5,3905 + 0,6504x_1 + 0,7487x_2 + 5,5362x_3 + 0,0054x_1x_3 + 0,0127x_2x_3 - 0,0150x_1x_1 - 0,0267x_2x_2 - 0,6930x_3x_3$$

Анализ полученного уравнения регрессии и построенных с их использованием зависимостей, представленных на рис. 1, показывает следующее. С увеличением температуры и продолжительности выдержки прочность вяжущего возрастает (большее увеличение продолжительности выдержки экономически нецелесообразно, а повышении температуры неизбежно приведет к образованию пережога MgO, что недопустимо), оптимальное значение КН 0,8. Для дальнейшего исследования, был выбран романцемент со следующими параметрами обжига: температура 900 °С, выдержка 240 мин.

Рис. 1 - Влияние температуры и времени обжига на прочность романцемента

Таблица 1 - Влияние вида и количества добавок пластификаторов и ускорителей твердения на нормальную густоту и прочность при сжатии композиционного бесклинкерного вяжущего №

Состава	Вид добавки	Количество добавки, %	НГ, %	Рсж, МПа	Контр
0	67	178	1	Хлорид кальция	2
67	183	2	Хлорид кальция	4	67
212	3	Формиат кальция	2	63	179
4	58	228	5	Сульфат магния	2
57	177	6	Сульфат магния	4	57
191	7	Melment F10	1	62	181
8	Melment F10	2	58	215	9
Melment F10	3	55	210	10	Melflux 1641
1	58	212	11	Melflux 1641	2
47	238	12	Melflux 1641	3	42
231	13	Melflux 5581	1	62	192
14	Melflux 5581	2	57	230	15
Melflux 5581	3	52	226	В таблице 2 приведены уравнения регрессии, характеризующие приведенные на рисунках 2-4 зависимости	

основных свойств композиционного бесклинкерного вяжущего с добавками пластификаторов и ускорителей твердения. Таблица 2 уравнения регрессии композиционного бесклинкерного вяжущего с добавками пластификаторами и ускорителями твердения Вид добавки Свойства Уравнение Хлорид кальция Предел прочности при сжатии $y = 2,8125x^2 - 2,7083x + 177,5$ Формиат кальция Предел прочности при сжатии $y = 5,9521x^2 - 11,121x + 177,5$ Сульфат магния Предел прочности при сжатии $y = 1,8229x^2 - 3,8542x + 177,5$ Melment F10 Нормальная плотность $y = 0,4167x^2 - 5,0833x + 66,583$ Предел прочности при сжатии $y = -11,204x^3 + 48,271x^2 - 33,142x + 177,5$ Melflux 1641 Нормальная плотность $y = 0,8333x^2 - 11,167x + 67,167$ Предел прочности при сжатии $y = -10,125x^2 + 49,058x + 176,31$ Melflux 5581 Нормальная плотность $y = -5x + 66,667$ Предел прочности при сжатии $y = -11,167x^3 + 45,583x^2 - 20,25x + 177,5$ Рис. 2 - Зависимость прочности композиционного бесклинкерного вяжущего, от вида и концентрации ускорителей твердения Рис. 3 - Зависимость прочности композиционного бесклинкерного вяжущего, от вида и количества пластификаторов Рис. 4 - Изменение нормальной плотности композиционного бесклинкерного вяжущего в зависимости от вида и количества пластификаторов

Заключение Проведенные исследования позволяют сделать следующий вывод. Получена зависимость прочности романцементов от состава исходной шихты, температуры и времени обжига романцементов на основе доломитизированного карбонатного сырья. Введение в романцемент комплексной добавки состоящей из (мас. %): суперпластификатора Melflux 1641-2,5; Хлорид кальция - 4; Сульфат магния - 4; обеспечивает получение композиционных бесклинкерных вяжущих с пределом прочности при сжатии до 25 МПа.