

**А.М. Жилкибаева<sup>1</sup>, А.С. Естемесова<sup>2</sup>**

<sup>1,2</sup>Международная образовательная корпорация (КазГАСА),

<sup>1,2</sup>Г. Алматы, Республика Казахстан

## **ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ТВЕРДЕНИЯ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ БЕТОНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ**

**Аннотация.** В статье приведена возможность утилизации отходов обогащения полиметаллических руд и микрокремнезема, а также исследованы особенности структурообразования и твердения бетона на основе модифицированных вяжущих.

**Ключевые слова:** отходы обогащения полиметаллических руд, микрокремнезём, водонепроницаемость, долговечность, структурообразование, модифицирующее вяжущее, тяжёлый бетон.

Широкое использование дисперсных наполнителей в цементных системах, связано с положительным влиянием их на структурообразование, сохранение или повышение прочности наполненных бетонов и других физико-механических свойств.

Диспергирование при помоле, увеличивая химический потенциал микрочастиц, существенно повышает их химическую активность. В процессе измельчения материала происходят структурные изменения, связанные с возрастанием поверхностной энергии дисперсных частиц, образованием структурных дефектов и других процессов, существенным образом определяющих технологические свойства активных минеральных добавок или наполнителей [1-2].

С увеличением масштабов строительства потребность в изготовлении цементного бетона стремительно растёт. В связи с этим увеличивается необходимость производства цемента с меньшим содержанием клинкерной составляющей на базе использования местных техногенных отходов, что связано со снижением энергозатрат и возможностью утилизации крупнотоннажных отходов различных производств [3]. Введение высокоэффективных добавок в бетон на основе многокомпонентного вяжущего позволяет получить материал с высокими физико-механическими и эксплуатационными свойствами.

Разработан состав бетона с использованием в качестве комплексной добавки отходов обогащения полиметаллических руд и микрокремнезема.

Микрокремнезем – наноматериал, является отходом производства кремнийсодержащих сплавов: ферросилиция, кристаллического кремния и др. В процессе плавления шихты и восстановления кварца при температуре свыше 1800° С образуются гелеобразный кремний, при охлаждении и контакте с воздухом окисляется до SiO<sub>2</sub> и конденсируется в виде сверхтонких частиц кремнезема. Размер частиц микрокремнезема 0,1-0,5 мкм. Располагаясь в

порах цементного камня, сверхтонкие частицы кремнезема повышает плотность, прочность, водонепроницаемость и долговечность бетона.

Особый акцент сделан на использование в качестве минерального компонента отходов Балхашского горно-обогатительного комбината (БГОК). Активность и химический состав отходов БГОК приведено в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 – Химический состав отходов обогащения, %

Хвосты обогащения	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	S <sub>общ</sub>
Балхашского ГОК	74,40	1,25	0,25	1,97	1,10	-	10,36

Отходы Балхашского горно-обогатительного комбината (ГОК) с удельной поверхностью 160-180 м<sup>2</sup>/кг в основном состоят из кварца (59-76%) имеются минералы: монтмориллонит (5-8%), доломит (5-10%), репидомит (3-5%), пирит (1-6%), альбит (2-4%), лейхтенбергит (3-10%).

Таблица 2 – Активность отходов Балхашского горно-обогатительного комбината

Хвосты обогащения	Конец схватывания, сут	Предел прочности, МПа	
		при изгибе	при сжатии
Балхашского горно-обогатительного комбината	1,12	1,2	3,9

Задача изучения реакционной активности кремнистых отходов обогащения горных пород является чрезвычайно актуальной в связи широкой распространенностью и большим накоплением в Республике Казахстан. Сильно аморфизированные формы высокопористого кремнезема SiO<sub>2</sub> получили применение в пуццолановых цементах. Но их основной недостаток – повышенная водопотребность. Для решения этой задачи необходимо провести научно-экспериментальные исследования по выбору суперпластификаторов.

Таблица 3 – Составы комплексной модифицирующей добавки, %

Сульфатостойкий портландцемент ТОО «Стандарт-Цемент»	Состав комплексной добавки, %	
	60 отходы обогащения Балхашского ГОК + 40 микрокремнезем	
100	-	
80	20	
75	25	

В данной работе рассматривается влияние комплексной модифицирующей добавки (табл.3) на процессы структурообразования и твердения бетона. Оптимальная дозировка в состав цемента комплексной добавки с отходами обогащения Балхашского горно-обогатительного комбината составляет 20-25 %.

Исследования проводили в бетоне следующего состава: модифицированное вяжущее с комплексной добавкой – 375 кг; песок с

модулем крупности 2,6 – 720 кг; щебень фракции 5 – 20 мм – 1150 кг; вода – 175 л, СП «Master Glenium 51» - 3,75 л (1% от массы вяжущего). Марка по удобоукладываемости бетонной смеси П2.

Для определения влияния комплексной добавки на процессы структурообразования бетона нами проведены комплексные физико-химические анализы.

Рентгенограммы бетона с комплексной добавкой показали образование (рис. 1) двух типов гидросиликатов CSH(II) и гиролита. Им соответствуют дифракционные максимумы с  $d=0,304$ ;  $0,280$ ;  $0,182$ ;  $0,167$  нм – CSH(II) и  $d=0,424$ ;  $0,336$ ;  $0,384$ ;  $0,285$ ;  $0,265$ ;  $0,225$  нм – гиролита.

Образование небольших количеств гиролита в образцах объясняется высокой реакционной активностью отходов обогащения и микрокремнезема, которая связана с наличием в последней преобладающего количества аморфного высокодисперсного кремнезема.

Следует отметить, что на рентгенограмме бетона с комплексной добавкой линии, относящиеся к гиролиту, становятся доминирующими, что свидетельствует о наибольшем содержании гиролита в ней по сравнению с другими гидросиликатами кальция.

Результаты рентгенофазового анализа подтверждены дифференциально-термическим анализом (ДТА) (рис. 2).

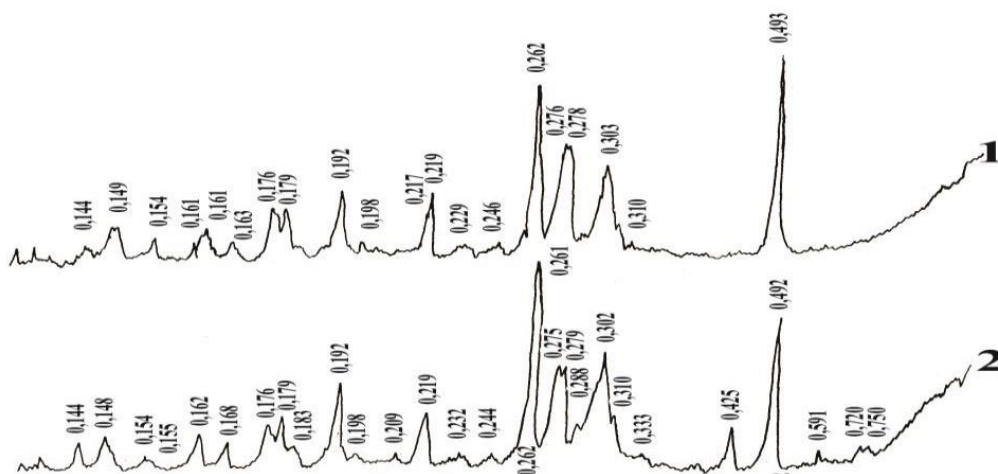


Рис. 1 – Рентгенограмма тяжёлого бетона на цементе ЦЕМ I 42,5Н СС + 20 % МД: 1 и 2 – соответственно в 3 и 28 сутокных возрастах твердения.

Дифференциально-термический анализ показал (рис. 2), что на всех термограммах в низкотемпературной области имеются эндоэффекты, связанные с первичной дегидратацией гидросиликатов кальция. Причем, как известно из литературных данных, эндоэффект при  $T=120-150^{\circ}\text{C}$  соответствует гиролиту, а экзоэффект при  $T=200 - 250^{\circ}\text{C}$  - CSH(II).

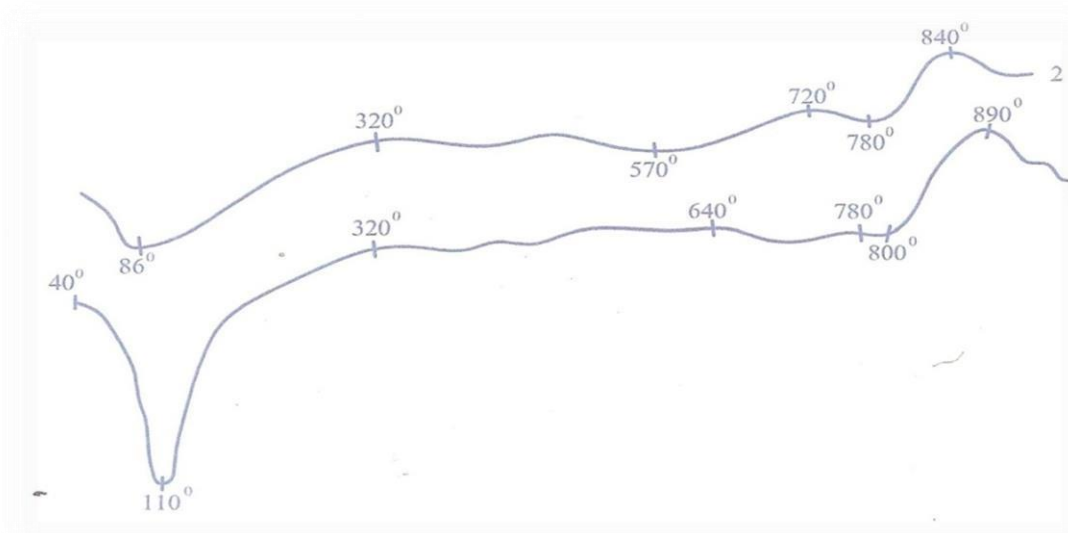


Рис. 2 – Термограмма бетона, твердевшего в нормальных условиях в течение 28 суток:  
1 – бетон с комплексной добавкой; 2 – бетон без добавки.

Для  $C_2SH$  (A), дегидратация характерна при температуре 420-480°C. Это соответствует изменению стехиометрического соотношения оксидов  $CaO$  и  $SiO_2$  в сырьевых смесях.

На всех кривых также обнаружены размытый эндоэффект при  $T=500-700^\circ C$ , соответствующий плавной дегидратации и экзоэффект при  $T=840-890^\circ C$ . Оба эти термоэффекта характерны для  $CSH(B)$ .

В высокотемпературной части термограмм бетона имеются так же эндоэффекты при  $T=540$  и  $840^\circ C$ , которые относятся к  $C_2SH(A)$ .

Физико-химические исследования подтверждают отличие фазового состава новообразований бетона с комплексной добавкой. Это, в первую очередь, у бетона без добавки наличие  $C_2SH(A)$ . Наряду с гидросиликатами типа  $CSH(II)$  в обоих случаях образуется гиролит. Его образование можно объяснить высокой активностью модифицированного вяжущего и развитой структурой.

В ИК-спектре цементного камня в диапазоне волновых чисел 700-1200  $cm^{-1}$ , выделяется широкая полоса, расщепленная на части, характерные для  $\beta-C_2S$  и  $C_3S$ . Максимумы поглощения при 930, 885, 840  $cm^{-1}$  показывает о наличии негидратированного минерала  $C_3S$ , а полоса при 760  $cm^{-1}$  характерна для  $C_3A$ . Интенсивные полосы при 1110 и 1150  $cm^{-1}$  характерны для гипса.

Поглощения при 940  $cm^{-1}$ , наблюдаемые в бетоне с комплексной добавкой, смещаются в сторону больших волновых чисел, и соответственно поглощаются при 960-970  $cm^{-1}$ . Такое смещение полос показывает процесс поликонденсации  $[SiO_4]$ -тетраэдров, благодаря чему бетону с использованием комплексной добавки снижается основность гидросиликатов.

В процессе твердения бетона выделяющийся гидроксид кальция связывается с активным кремнеземом микрокремнезема. При этом образуется наиболее типичная форма  $CSH(1)$ , микроструктура этого гидрата представляет

собой большие, но очень тонкие и гибкие листы или фольгу толщиной, равной толщине основного слоя (рис. 3).

а



б

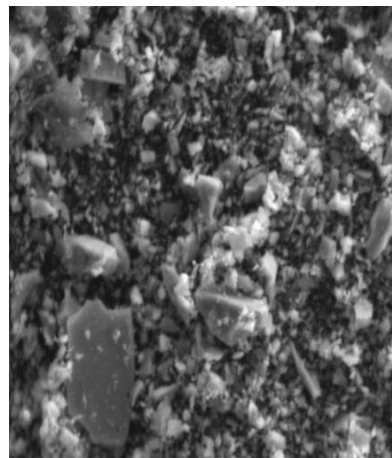


Рис. 3 – Электронная микрофотография с поверхности бетона с комплексной добавкой:  
а – х 14000; б – х 4000.

Наноструктура бетона с комплексной добавкой состоит из кристаллов – чешуек, выпадающих из сильно перенасыщенных растворов. Слоистое расположение чешуек в структуре цементного камня показывает ритмичность процесса гидратации (рис. 3, а). Структура внешнего ритма состоит из зародышей и из растущих кристаллов, подчиняющихся законам коллективного роста [4].

В бетоне с комплексной добавкой наблюдается кристаллы правильной формы и кривогранные кристаллы, имеющие форму чечевицы с размером 0,04-0,05 мкм (рис. 3, б).

Морфология и генезис кристаллов показывают, что они кристаллизованы при низком пресыщении жидкой фазы [5]. Множество похожих кристаллов в бетоне с комплексной добавкой свидетельствует об аналогичных условиях их кристаллизации, т.е. весьма близких градиентах концентрации в питательной среде [6].

Таким образом, физико-химические исследования подтверждают отличие фазового состава новообразований бетона с комплексной добавкой и без нее. Об этом свидетельствует наличие в бетоне с комплексной добавкой гидратов  $C_2SH(A)$ . Наряду с гидросиликатами типа  $CSH(II)$  в обоих случаях образуется гиролит. Образование гидросиликатов  $C_2SH(A)$  можно объяснить высокой активностью комплексной добавки и развитой структурой.

На рентгенограмме бетона с комплексной добавкой линии, относящиеся к гиролиту, становятся доминирующими, что свидетельствует о наибольшем содержании гиролита в ней по сравнению с другими гидросиликатами кальция.

И установлено, что в процессе твердения бетона с комплексной добавкой, выделяющийся гидроксид кальция связывается с активным



кремнеземом отходов обогащения и микрокремнезема и образуют низкоосновные гидросиликаты CSH(I), которые значительно повышают карбонизационную стойкость в процессе эксплуатации бетонных и железобетонных изделий.

**Литература:**

1. Каприелов С.С., Батраков В.Г. Модифицированные бетоны нового поколения: реальность и перспектива// «Бетон и железобетон». – 1996. – №6. – С. 6-10.
2. Neville A.M., Brooks J. J. Concrete technology// «Prentice Hall». – 2010. – 392 с.
3. Жакипбеков Ш.К., Жакипбеков Д.Ш. Особенности твердения модифицированных бетонов на основе местных вяжущих веществ// «Технологии бетонов». – М.: Композит XXI век. – № 10, 2014. – С. 10-11.
4. Рунова Р.Ф., Плохий В.П., Дехно А.Л., Яменко А.Б. Особенности структурообразования вяжущего на основе высокоуглеродистых зол// «Цемент». – 1995. – №3. – С. 38-41.
5. Manmochan D., Mehta P.K. Influence of Pozzolanic slag and chemical admixtures on pore size distribution and permeability of hardened cement pastes// «American Society for testing materials». – 1981. – V.3. – №1.
6. Renner I. Silica fume: a candid closeup of an important new admixture// «Concrete products». – 1986. – V.89. – №10. – P. 26-27.

Мақалада түрлі түсті металл кендерінің қалдықтарын және микрокремнезمدы қайта өңдеу мәселелері қарастырылып, сол заттардан ауыр бетонға арналған модификацияланған тұтылғышты жасалуы келтірілген. Құрамында жаңа модификацияланған тұтылғышы бар бетонның құрылымдық түзілісі мен қатаюы зерттелген.

**Түйін сөздер:** түрлі түсті металл кен өндірісінің қалдықтары, микрокремнезем, бетонның сусіңірмеушілігі, бетонның ұзаққа жарамдылығы, құрылымды түзіліс, модификацияланған тұтылғыш, ауыр бетон.

*The article presents the possibility of recycling waste from polymetallic ores and microsilica enrichment, as well as the features of structure formation and hardening of concrete based on modified binders.*

**Key words:** waste from polymetallic ore processing, microsilicon, water resistance, durability, structure formation modifying binder, heavy concrete.