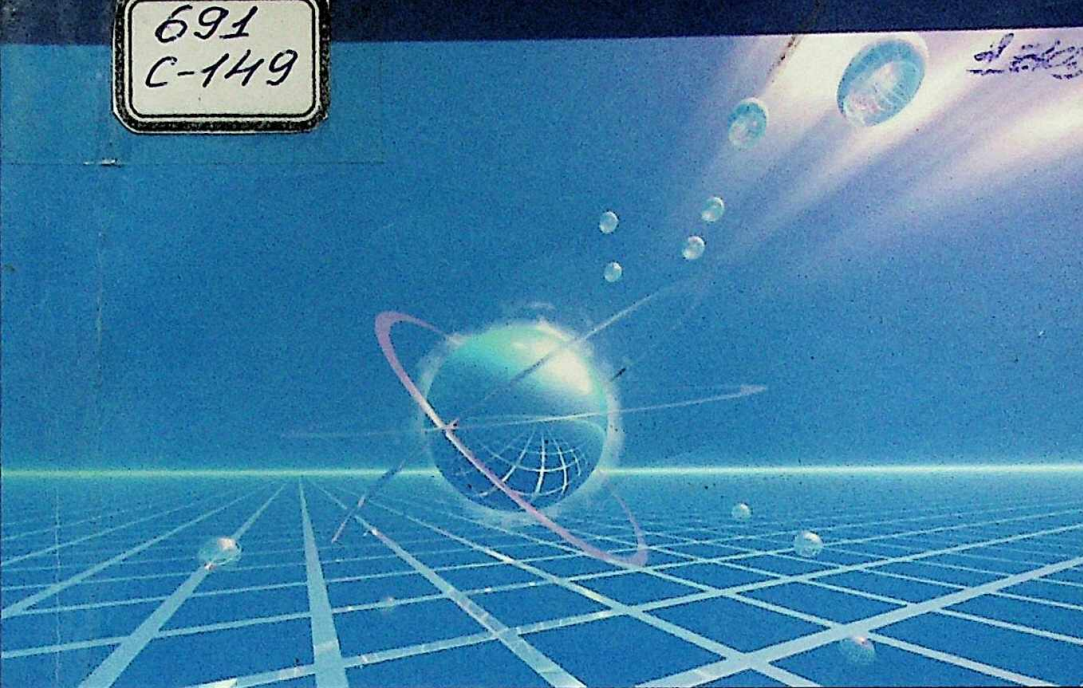


691
C-149



Джамшед Саидов

Новые строительные материалы на основе цементсодержащих композиций

Коррозионностойкие строительные материалы на основе цементсодержащих композиций с минерально-химическими добавками



LAMBERT
Academic Publishing

Джамшед Саидов

**Новые строительные
материалы на основе
цементсодержащих
композиций**

**Коррозионностойкие строительные
материалы на основе цементсодержащих
композиций с минерально-химическими
добавками**

Impressum / Выходные данные

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek: Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Alle in diesem Buch genannten Marken und Produktnamen unterliegen warenzeichen-, marken- oder patentrechtlichem Schutz bzw. sind Warenzeichen oder eingetragene Warenzeichen der jeweiligen Inhaber. Die Wiedergabe von Marken, Produktnamen, Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen u.s.w. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutzgesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Библиографическая информация, изданная Немецкой Национальной Библиотекой. Немецкая Национальная Библиотека включает данную публикацию в Немецкий Книжный Каталог; с подробными библиографическими данными можно ознакомиться в Интернете по адресу <http://dnb.d-nb.de>.

Любые названия марок и брендов, упомянутые в этой книге, принадлежат торговой марке, бренду или запатентованы и являются брендами соответствующих правообладателей. Использование названий брендов, названий товаров, торговых марок, описаний товаров, общих имён, и т.д. даже без точного упоминания в этой работе не является основанием того, что данные названия можно считать незарегистрированными под каким-либо брендом и не защищены законом о брендах и их можно использовать всем без ограничений.

Coverbild / Изображение на обложке предоставлено: www.ingimage.com

Verlag / Издатель:

LAP LAMBERT Academic Publishing

ist ein Imprint der / является торговой маркой

AV Akademikerverlag GmbH & Co. KG

Heinrich-Böcking-Str. 6-8, 66121 Saarbrücken, Deutschland / Германия

Email / электронная почта: info@lap-publishing.com

Herstellung: siehe letzte Seite /

Напечатано: см. последнюю страницу

ISBN: 978-3-8443-3289-6

Copyright / АВТОРСКОЕ ПРАВО © 2012 AV Akademikerverlag GmbH & Co. KG

Alle Rechte vorbehalten. / Все права защищены. Saarbrücken 2012

Содержание

Введение.....	3
Глава 1.	
Коррозия цементсодержащих композиций и способы её предотвращения (обзор литературы).....	5
<i>1.1. Использование местного сырья в развитии промышленности строительных материалов в условиях Республики Таджикистан.....</i>	<i>5</i>
<i>1.2. Воздействие агрессивных сред на строительные материалы и конструкции.....</i>	<i>12</i>
<i>1.3. Проблемы коррозии цементсодержащих систем.....</i>	<i>20</i>
<i>1.4. Способы повышения коррозионностойкости бетона.....</i>	<i>26</i>
<i>1.5. Минеральные и химические добавки, применяемые для повышения коррозионностойкости бетона.....</i>	<i>31</i>
Глава 2.	
Объекты и методы исследования.....	38
<i>2.1. Объекты исследования и характеристика исходных материалов.....</i>	<i>38</i>
<i>2.2. Методы исследования.....</i>	<i>43</i>
Глава 3.	
Влияние минерально-химических добавок на физико-химические и технические свойства вяжущих материалов.....	46
<i>3.1. Влияние минеральных добавок из ОПФ и молотого керамзита на свойства цемента и строительного гипса.....</i>	<i>46</i>
<i>3.1.1. Влияние минеральных добавок на свойства цемента.....</i>	<i>46</i>
<i>3.1.2. Влияние минеральных добавок на свойства строительного гипса.....</i>	<i>58</i>
<i>3.2. Свойства цемента и гипса при использовании минерально-химических добавок.....</i>	<i>62</i>
<i>3.3. Коррозионностойкость грунто-цементных смесей.....</i>	<i>72</i>

Глава 4.

Коррозионностойкость цементных композиций**со смешанными минерально-химическими добавками****из отходов некоторых производств.....78****4.1. Исследование коррозионностойкости цементсодержащих****композиций с минерально-химическими добавками.....78****4.2. Механизм влияния минерально-химических добавок на****коррозионностойкости цементсодержащих****композиций и моделирование процессов коррозии бетона.....93****Заключение.....99****Библиография.....101**

Введение

При эксплуатации бетонных изделий обычно на них влияют различные агрессивные вещества (мягкие воды, минерализованные грунтовые воды, магнезиально-сульфатные ионы и т.п.) и под их влиянием эти изделия разрушаются. Такое разрушение происходит в результате коррозии бетона или цементного камня в бетоне. Природно-климатические условия Таджикистана благоприятствуют коррозии бетона, т.к. почва во многих регионах республики насыщена солями и при соприкосновении изделий с грунтовыми водами они насыщаются ими. При сухом и жарком климате эти соли кристаллизуются в порах бетона и способствуют его разрушению.

Ежегодный экономический ущерб от коррозии бетона, так же как от коррозии металла, огромный. Поэтому предотвращение или снижение скорости коррозии цементного камня не только увеличивает долговечность и надежность работы бетонных изделий, но и повышает эффективность применения цементосодержащих материалов в строительстве.

Для повышения коррозионностойкости цементосодержащих материалов применяют различные способы и методы, например, покрытия их поверхности водонепроницаемыми материалами. Обычно, для производства изделий, подвергаемых влиянию агрессивных веществ, применяют так называемые сульфатостойкие цементы (пуццолановые, шлаковые и т.п.). Однако, в настоящее время их производство в Таджикистане отсутствует и все изделия изготовляют из обычного портландцемента.

Наиболее эффективным и технологически легко выполняемым способом повышения коррозионностойкости цементосодержащих материалов является модифицирование цемента добавками химического и минерального происхождения. Добавки регулируют свойства цемента, уплотняют структуру цементного камня, в то же время не только повышают коррозионностойкость, но и уменьшают удельный расход цемента в бетоне. А это в свою очередь снижает себестоимость бетонных материалов и повышает эффективность их эксплуатации.

Вопросами модифицирования цементов добавками в течение нескольких лет занимаются сотрудники Таджикского технического университета под руководством доктора технических наук, профессора Шарифовым А. Им разработаны такие эффективные добавки, как волластонит, отходы производства флюорита, декстрин, модифицированный лигносульфонат технический (МЛСТ), щелочной экстракт стеблей хлопчатника (ЩЭСХ) и многие их комплексные составы. В то же время не исследовано совместное влияния добавок на многие свойства цементосодержащих материалов, особенно их коррозионностойкость.

Совместное влияние добавок на свойства цементосодержащих материалов, и для сравнения гипсовых материалов, позволяет выяснить роль каждой добавки, найти более оптимальное соотношение их количеств. Совместное применение минерально-химических добавок в составе цемента, с одной стороны, значительно улучшает качество цементосодержащих материалов, хотя действия добавок могут быть неадекватными, с другой стороны позволяет существенно уменьшить расход цемента в бетоне при получении равнопрочностных составов.

Исследования проводились в период 1990-2010 г.г. на кафедрах «Технология строительного производства и строительные материалы», «Технология строительных материалов», «Технология строительных материалов, технологии и организации строительства», «Химическая технология неорганических материалов» Таджикского технического университета имени академика М.С.Осими и Институт геологии Академии наук Республики Таджикистан.

Глава 1.

Коррозия цементсодержащих композиций и способы её предотвращения (обзор литературы)

1.1. Использование местного сырья в развитии промышленности строительных материалов в условиях Республики Таджикистан

Многочисленными исследованиями установлено, что минерально-сырьевой потенциал является важнейшим фактором размещения современного производства, во многом определяющим территориальную организацию производительных сил, масштабы концентрации производства и характер его специализации. Поэтому вопросы эффективности строительных материалов имеют неоспоримую актуальность. Однако нужно отметить и тот факт, что использование этого потенциала приводит к истощению природных ресурсов, что негативно влияет и на экологическое состояние окружающей среды.

Развитие промышленности строительных материалов тесно связано с вовлечением в народнохозяйственный оборот наиболее эффективных природных ресурсов и с экономическим освоением природных богатств, что требует, прежде всего, учета и правильной оценки природных ресурсов, в частности минеральных.

Проблема рационального использования минерально-сырьевых ресурсов относится к числу комплексных проблем экономического и социального характера. Поэтому разработка правильной методики количественного учета и рациональное использование минерально-сырьевых ресурсов позволит определить действительную величину эффекта, который можно получить от оптимизации их использования.

При определении потребности в стройматериалах за основу были взяты приведенные в таблицах объёмы капитальных вложений на строительномонтажные работы по всем отраслям народного хозяйства. В расчётах по определению потребности были применены нормы расхода материалов на 1 млн. руб. (в ценах 1984 года) строительномонтажных работ, предлагаемые НИИЭС и скорректированные нами для местных условий с учётом направления техни-

ческого прогресса и перспективы. При расчётах потребности в строительных материалах также учитывалось изменение в их структуре в пользу более прогрессивных материалов.

В конечном итоге на основе сопоставления вычисленной нами потребности в строительных материалах и возможного производства их на базе использования разведанных ресурсов определена степень обеспеченности минеральным сырьём предприятий промышленности строительных материалов и эффективность его использования для каждой зоны строительства на перспективу.

Таджикистан располагает крупными запасами различных видов сырья для производства строительных материалов. В настоящее время учтено 123 месторождения строительных материалов, из них 119 – с утвержденными запасами [35, С.28]. Наибольшее распространение имеют месторождения сырья для производства цемента, извести, гипса, стеновых материалов, легких заполнителей, а также нерудных строительных материалов. Относительно реже встречается сырье для производства теплоизоляционных материалов, керамических плиток, силикатных изделий и др.

Отличительной особенностью собственной базы сельского строительства от других баз производства является значительное использование местных строительных материалов.

Глины и суглинки можно использовать как сырье для производства пористых заполнителей. Лабораторными керамико-технологическими испытаниями установлено, что для производства керамзита пригодно 11 месторождений глин, для аглопорита – 7 месторождений суглинков [35]. Оставшаяся часть, т.е. 29 месторождений глин и 14 месторождений суглинков, служит сырьем для производства кирпича-сырца, глинобита, глиносамана и других традиционных материалов.

Современное строительство, представляющее сложный комплексно-механизированный процесс монтажа зданий и сооружений, предъявляет к качеству строительных материалов очень высокие требования. Нарращивание новых производственных мощностей будет осуществляться преимущественно за счёт реконструкции и расширения действующих предприятий. Многие отрасли про-

мышленности стройматериалов республики располагают значительными внутренними резервами и возможностью повышения эффективности производства за счёт улучшения использования имеющегося оборудования. Это позволит увеличить выпуск продукции и снизить её себестоимость.

Большинство предприятий стройматериалов и конструкций размещено в основном в Гиссарской и Северной зонах, где сосредоточено сельское строительство. Характерной особенностью размещения промышленности стройматериалов является высокая концентрация ее предприятий в центральной части республики. Это снижает эффективность строительства за счёт увеличения транспортных расходов и вызывает перебои в снабжении материалами отдельных районов строительства.

В перспективе повышение качества цемента имеет большое значение, так как увеличение активности цемента на одну марку эквивалентно росту его производства примерно на 15-20% [35]. На улучшение состава и ассортимента продукции особое влияние оказывает правильный выбор сырьевой базы цементного производства.

Сырьевая база является важным фактором при определении размещения цементной промышленности, так как для производства 1 тонны клинкера расходуется около 1,6 тонны основного природного сырья. Поэтому цементные заводы обычно размещаются у источников сырья, что способствует повышению эффективности производства цемента.

Таджикистан обладает достаточно крупными запасами цементного сырья, отвечающего названным выше требованиям, и среди среднеазиатских республик занимает одно из первых мест по этому показателю.

На территории республики для производства цемента разведано три месторождения. Наиболее крупным из них является Харангонское, расположенное в Гиссарской зоне строительства (с запасами по категории А+В+С₁ - 157,0 млн. т). Харангонское месторождение имеет не только крупные запасы и благоприятные горно-геологические условия разработки, но и весьма хороший физико-химический состав (CaO - 51,49% , MgO - 1,66% , Fe₂O₃ - 0,24% , SiO₂ - 0,59% , SO₃ - 0,14% и т.д.) что, безусловно, отвечает необходимым требовани-

ям, предъявляемым промышленностью к качеству сырья. На его базе и на базе Варзобского месторождения суглинков (с запасами категории $A+B+C_1$ - 26,3 млн. т) сейчас работает Душанбинский цемзавод, обеспеченный запасами карбонатного сырья примерно еще на 100 лет. Высокая обеспеченность предприятия сырьевыми ресурсами позволяет увеличить мощность цемзавода в 2-3 раза.

В Вахшской зоне для цементного производства разведаны Курган-Тюбинское и Табакчинское месторождения известняков, а также Курган-Тюбинское месторождение суглинков. Эти месторождения расположены в непосредственной близости друг от друга, в связи, с чем они могли бы рассматриваться как единая сырьевая база цементного завода типовой мощностью 1,2 млн. т. в год.

В Вахшской и Кулябской зонах известняки распространены широко, поэтому разведку их целесообразно производить в районах концентрации строительства или расположенных недалеко от них. Таким требованиям отвечают месторождения Шаартузского района: участки Ходжа-Казиян или Туюн-Тау. Эти участки были исследованы ещё в 1967-1968 гг. для получения кальцинированной соды и карбида кальция. С райцентром, г. Шаартузом, участки связаны автодорогой протяженностью 11 км (участок Ходжа-Казиян) и 16 км (Туюн-Тау).

Особенно большой интерес представляет участок Ходжа-Казиян. По данным института НИОХИМ (г. Харьков), известняки имеют хороший состав – содержание MgO колеблется в пределах 0,81- 1,17%, что вполне удовлетворяет требованиям промышленности для производства цемента. Горнотехнические условия обработки известняка на участке Ходжа-Казиян весьма благоприятные, объём вскрышных грунтов не превышает 2 м. Ориентировочные запасы по участку составляют 1,9 млрд. m^3 . Кроме того, в непосредственной близости (5-6 км) от месторождения проходит железная дорога Термез - Яван.

Важным источником производства цемента в республике могут служить отходы известняка для производства соды и отходы Пусхурского месторождения в Вахшской зоне, Гузанское месторождение – в Северной и Ганджинские

известняки – в Гармской зоне.

Пусхурское месторождение известняков находится в 14 км северо-восточнее г. Явана. Запасы по категориям А+В+С₁ составляют 87,7 млн. т и по С₂ – 108 млн. т. Продуктивная толща представлена известняками нижней пачки бухарских слоев палеогена, средней мощностью 80 - 85 м. Химический состав известняков Пусхурского месторождения следующий: СаО – 54,25%, MgO – 0,73%, SiO₂ – 1,15%, K₂O₃ – 0,43% и т.д., что вполне отвечает требованиям промышленности для производства высококачественного цемента.

На базе известняков Пусхурского, доломитов Яванского и соли Тутбулакского месторождений работает Яванский электрохимический завод. Запасы сырья обеспечат работу завода на полный амортизационный срок.

Представляет интерес возможность увеличения производства цемента в республике за счёт использования нефелинового шлама при производстве глинозема на базе намечаемого к эксплуатации месторождения Турпи в Гармской зоне.

Разработана и освоена промышленностью технология переработки нового сырья – нефелиновых руд, из которых, кроме глинозема, получают соду, поташ и цемент. Экономичность комплексной переработки нефелиновых сиенитов в значительной степени зависит от полного использования нефелинового шлама – попутного продукта глиноземного производства, так как из 1 тонны глинозема получается до 5-6 тонн нефелинового шлама. Основной областью использования нефелинового шлама является производство портландцемента.

Как показали исследования, эксплуатационные затраты на производство цемента, получаемого из нефелинового сырья, на 10-15% ниже по сравнению с затратами на производство цемента из глины и известняков [35].

Однако расчеты сравнительной эффективности использования сырьевых ресурсов в республике не проводились. Дальнейший рост потребности в строительных материалах в перспективе приведет к увеличению расходов сырья для их производства, к необходимости дополнительной разведки месторождения сырья для большинства строительных материалов во всех природно-экономических зонах республики.

Для выполнения этих задач главным условием является оценка наличия и состояние минерально-сырьевой базы промышленности строительных материалов. Это, прежде всего, количество месторождений и величина запасов сырья, их размещение по зонам и узлам строительства, горно-геологические условия залегания, качество и технологическое свойство сырья. Эти факторы оказывают большое влияние на экономические особенности развития промышленности строительных материалов.

Ниже приводим месторождения и запасы минерального сырья в Республике Таджикистан (табл. 1.1-1.3).

Таблица 1.1

Количество разведанных месторождений и запасы минерального строительного сырья в Республики Таджикистан (по состоянию на 01.01.2000 г.)

Вид полезного ископаемого	Количество месторождений			Ед. изм.	Балансовые запасы	
	В том числе				В т.ч. по категориям	
	С балансовыми запасами	С утверждёнными запасами	Эксплуатируемые		A+B+C ₁	C ₂
Цементное сырьё	3	3	2	млн.т	185,1	147,0
В том числе:						
Известняки	1	1	1	- " -	143,4	147,0
Суглинки	1	1	1	- " -	22,9	-
Глинистые сланцы	1	1	-	- " -	15,7	-
Гипсовое сырьё	14	14	3	- " -	61,5	4,0
Сырьё для воздушной извести	11	10	1	- " -	40,6	-
Кирпично-черепичное сырьё (глины, суглинки, лёссы)	32	31	9	млн. м ³	112,1	17,4
Строительные камни	20	20	3	- " -	116,4	-
Песчано-гравийные смеси	25	23	8	- " -	264,0	11,0
Пески для бетонов и силикатных изделий	2	2	1	- " -	1,8	-

Сырьё для производства искусственных и пористых заполнителей	7	7	2	- " -	17,0	14,6
Пильные камни	2	2	1	- " -	7,0	-
Стеклоное сырьё	2	2	2	млн. т	49,8	0,8
Сырьё для вспученного перлита	1	1	1	млн. м ³	1,2	-
Песчаники	1	1	1	- " -	8,4	0,6
Минеральные краски	3	3	1	тыс. т	397,6	93,8
Итого	123	119	35			

Таблица 1.2

Размещение месторождений сырья для производства пористых заполнителей по зонам строительства Таджикистана

Зона строительства	Количество месторождений			
	Глины		Суглинки	
	Всего	В т.ч. пригодные для производства керамзита	Всего	В т.ч. пригодные для производства аглопорита
Гиссарская	14	6	7	4
Гармская	2	-	-	-
Вахшская	8	1	6	2
Кулябская	4	1	5	1
Северная	7	1	2	-
Зеравшанская	3	2	1	-
ГБАО	2	-	-	-
Итого:	40	11	21	7

**Балансовые запасы и добыча цементного сырья
в республиках Средней Азии [74]**

Республики Средней Азии	Типы полезных ископаемых	Запасы на 1 января 2001г.			Добыча на 2000 г.	
		Категория А+В+С ₁ и категория С ₂			Категория А+В+С ₁ и категория С ₂	
		Млн.т	% к за- пасам по СНГ	Млн.т	Млн.т	% к до- быче по СНГ
Республика Узбекистан	Карбонатные породы	283,2	1,9	87,3	4,88	4,1
	Глины	86,1	2,5	39,4	1,0	5,0
	Глинежи	9,9	1,2	-	0,44	5,1
Кыргызская Республика	Известняки	65,7	0,4	-	0,05	-
	Глины	16,9	0,5	0,5	0,16	0,8
	Глинежи	12,6	1,5	-	-	-
Республика Таджикистан	Известняки	200,9	1,3	147,6	1,18	1,0
	Глины	28,4	0,8	-	0,33	1,7
	Опоки	3,6	0,4	-	-	-
Туркменистан	Известняки	135,1	0,9	-	0,47	0,4
	Глины	24,1	0,7	0,2	0,11	0,6

В настоящее время на балансе запасов числится 123 месторождения строительных материалов, из них 119 с утвержденными запасами. Как показал проведенный анализ современного состояния сырьевой базы, многие месторождений по тем или иным причинам не могут быть вовлечены в сферу производства. Отрицательным фактором при решении вопросов промышленного освоения разведанных месторождений строительного сырья в республике является его неравномерное размещение по зонам строительства.

***1.2. Воздействие агрессивных сред на строительные
материалы и конструкции***

По своему агрегатному состоянию агрессивные среды могут быть газообразными, жидкими или твердыми, а во многих случаях и многофазными.

Агрессивное воздействие газовой среды на строительные конструкции обуславливается их природой, концентрацией и относительной влажностью воздуха. Наличие агрессивных по отношению к строительным конструкциям

газовыделений характерно для многих отраслей промышленности - цветной металлургии, основной химии, коксохимии, нефтехимии, искусственного волокна и ряда других производств. Наиболее распространены и одновременно наиболее агрессивны оксиды азота, хлор и хлористый водород, фтористый водород, сернистый газ, сероводород.

Все газы, за исключением аммиака и кислорода, кислые или кислотообразующие. Образование из них кислот происходит только при наличии в воздухе или на поверхности конструкций капельно-жидкой влаги (тумана или конденсата). Поэтому усиливающим фактором коррозионных процессов, возникающих в поверхностных слоях строительных конструкций, является повышенная влажность воздуха.

При этом довольно отчетливо различают три степени влагонасыщения в зависимости от «порога увлажнения»: зона сухих газов при влажности воздуха до 60%; порог увлажнения при влажности воздуха 60-75%; зона влажных газов при влажности выше 75%.

Первой степени насыщения свойственно сравнительно низкое влагосодержание воздуха - до 60% относительной влажности, при котором кислые газы практически не действуют разрушающе на цементные бетоны, а в некоторых случаях даже уплотняют их. Известно, например, уплотняющее и упрочняющее действие на цементный бетон углекислого газа, или так называемая карбонизация. Еще более благоприятное воздействие на цементный бетон оказывает газообразный четырехфтористый кремний.

Критический порог влагонасыщения снижается на 10-12% при наличии в воздухе гигроскопической пыли. Адсорбируя влагу из воздуха и осаждаясь на поверхности конструкций, такая пыль создает у поверхности зону повышенной влажности. Этот процесс особенно характерен, например, для цехов по производству магнезии при наличии карналлитовой пыли. В помещении с 40-50% относительной влажности стены и потолки могут быть мокрыми.

Аналогичное местное увлажнение характерно при действии паров хлори-

стого водорода на бетон или штукатурку. Образующийся при этом на поверхности гигроскопический хлористый кальций жадно поглощает влагу из воздуха. Действие газа на пористые строительные материалы (бетон, кирпич, древесина и т.д.) отмечается не только на поверхности. По имеющимся данным, в бетон невысокой плотности может газ проникать на глубину 10 см, а в плотный бетон - до 1-2 см.

Агрессивные свойства воды определяет степень ее минерализации, а также кислотности или щелочности. Обычно вода рек и озер имеет слабощелочную реакцию. Общее содержание солей в речных водах, как правило, не превышает 300-500 мл/л. Грунтовые и подземные воды содержат минеральные соли и другие примеси. Морская вода может содержать до 3500 мл/л солей, из них: хлористого натрия 78%, хлористого магния 11, сернокислых магния, калия и кальция соответственно 4,7; 3,6 и 2,5%.

Промышленные стоки могут содержать самые различные примеси, в том числе растворы солей, кислот и щелочей. Следует отметить, что и совершенно чистая, неминерализованная вода может быть агрессивной в отношении ряда строительных материалов, вызывая выщелачивание извести и других растворимых компонентов из цементных бетонов или бензолсульфокислоты из полимернобетонных ФАМ. Кроме того, попадая в микропоры материала, вода вызывает адсорбционное понижение прочности.

Кислоты - наиболее агрессивны по отношению ко многим строительным материалам (цементные бетоны, силикатный кирпич, осадочные горные породы - известняк и т.д.). Керамические материалы и бетоны на жидком стекле стойки в кислотах, но относительно быстро разрушаются щелочами.

Агрессивность кислот определяется их природой, концентрацией, рН водных растворов, наличием окислительных свойств и температурой среды. Разрушительное действие кислот и кислых газов обуславливается также растворимостью образуемых продуктов коррозии при их взаимодействии с металлами или бетонами.

Минеральные кислоты в большинстве случаев обладают большей коррозионной активностью, чем органические. Из органических кислот наиболее агрессивны уксусная, молочная и масляная кислоты. Особенно сильные разрушения наблюдаются при переменном воздействии смесей различных кислот, что характерно для цветной металлургии.

Наибольшее разрушающее действие на многие металлические конструкции, бетоны и органические материалы оказывают окислители. Не разрушаются при действии окислительных сред только силикаты.

Фторсодержащие кислоты, наоборот, разрушают силикатные материалы. В этих кислотах не разрушаются графитовые материалы и полимербетоны на основе фурановых смол с графитовыми наполнителями и заполнителями.

Окисление может происходить не только на воздухе, но и в кислой, нейтральной или щелочной среде, содержащей кроме кислорода и другие окислители.

Практически из газообразных окислителей наиболее распространен кислород, постоянно находящийся в воздухе. Хлор, содержащийся в воздухе некоторых промышленных предприятий, обладает значительно большей окислительной способностью, чем кислород, однако распространение его в природе и допустимые концентрации в воздухе промышленных предприятий в сотни тысяч раз меньше, чем кислорода.

Из жидких окислителей наибольшее значение и распространение имеют азотная и концентрированная серная кислоты, перекись водорода и щелочные гипохлориды, которые характерны легкостью отделения атомарного кислорода.

Концентрированные растворы щелочей разрушающе действуют на многие металлы, каменные материалы и бетоны. Различные соли действуют на металлы, бетоны, керамику и полимерные материалы менее агрессивно, чем кислоты или щелочи. Разрушающее действие растворов солей во многих случаях определяется их способностью взаимодействовать с водой с образованием водородных (кислых) или гидроксидных (щелочных) ионов, при этом разрушение материала происходит так же, как и при действии кислот или щелочей.

Агрессивны по отношению к цементным бетонам и другим строительным материалам многие органические продукты мясо-молочной, консервной, винодельческой и других отраслей пищевой промышленности. Например, растворы сахара, фруктовые соки, патоки при взаимодействии с известью цементного камня образуют растворимые сахараты кальция. Растительные и животные масла и жиры представляют собой сложные эфиры глицерина и жирных кислот, которые при воздействии воздуха и влаги окисляются и разлагаются на глицерин и жирные кислоты.

Разрушения строительных материалов и конструкций под воздействием различных излучений (гамма-радиационного, нейтронного и др.), бактерий и других растительных и животных организмов относятся к специальным видам воздействия. В результате коррозии во всех странах мира теряется более 100 млн. т стали в год [36, 40, 45, 59].

В результате обследования было установлено, что разрушающему воздействию атмосферных и производственных агрессивных сред подвергается от 15 до 75% строительных зданий и сооружений.

Обследование многих предприятий показало, что коррозионному разрушению подвергаются не только аппараты и оборудование, но и несущие строительные конструкции - колонны, ригели, фермы, плиты перекрытия, фундаментные башмаки и другие части промышленных зданий.

Не ограничиваются лишь стоимостью затрат на ремонтно- Общие потери в результате коррозии строительных конструкций зданий и сооружений, подвергающихся действию агрессивных сред, в народном хозяйстве оцениваются в размере более 1,5 млрд. руб. в год [36, 40, 45] . Народнохозяйственные потери от коррозии восстановительные работы. К ним должны относиться и потери, связанные с простоем оборудования и снижением выпуска продукции в результате этих простоев.

Анализ наиболее распространенных агрессивных сред и деструкционных процессов, наблюдаемых в полимербетонных конструкциях, показал, что по роду воздействия на полимерные материалы все внешние воздействия можно

разделить на две основные группы. К первой группе относят воздействие воды и некоторых растворителей, которые вызывают в полимере обратимое адсорбционное понижение прочности; ко второй - воздействия, вызывающие необратимые деструкционные процессы. В свою очередь, воздействия, вызывающие необратимые деструкционные процессы в полимерных материалах, можно разделить на три основных подгруппы: растворение полимера различными растворителями; ускорение образования свободных радикалов и атомов; химическое взаимодействие с агрессивными продуктами, связанное с разрушением молекул полимера.

Для связующего на основе термореактивных смол, имеющих пространственную сшивку, воздействия первой подгруппы проявляются в ограниченных пределах. Хотя следует отметить, что для каждого вида связующего могут быть найдены весьма активные растворители.

Для полимербетонов на основе термопластичных полимеров интенсивность воздействия растворителей может значительно возрасти, в этом случае необходимо более тщательно подходить к условиям эксплуатации и видам допустимых растворителей, воздействующих на такие полимербетоны.

Во вторую подгруппу объединены деструкционные процессы, связанные с воздействием теплоты и различных излучений.

Известно, что во многих случаях активное участие в деструкции полимеров принимают свободные радикалы и атомы, которые появляются в полимере под действием теплоты, солнечной радиации и радиационного излучения. Будучи агрессивны по своей природе, свободные радикалы и атомы разрушают полимерные молекулы, осколки которых образуют новые радикалы, и они также включаются в процесс разрушения. Структура полимера, его химический состав и молекулярная масса изменяются, а вследствие этого изменяются и Физико-механические свойства полимера.

Как правило, такие деструкционные процессы наиболее интенсивно протекают у термопластичных полимеров, имеющих линейную структуру. В этом случае деструкцию полимеров можно существенно замедлить, блокируя сво-

бодные радикалы - как те, что возникают первоначально, так и те, что образуются в качестве вторичных продуктов реакций. Для этого в полимер вводят различные стабилизаторы на основе производных фенолов, аминов, сульфидов, фосфорорганических и других соединений в количестве 0,1-3%.

Третья подгруппа - деструкция полимеров, связанная с ионными и молекулярными процессами разрушения, которые в большинстве случаев происходят под действием кислот, окислителей и щелочей.

Классифицируя все многообразие агрессивных сред и внешних процессов по их характерным воздействиям и обобщив результаты лабораторных исследований и материалы обследований полимербетонных изделий и конструкций, эксплуатирующихся в различных агрессивных средах, мы можем выделить четыре основных вида деструкции полимербетонов. По сумме ведущих признаков может быть определен каждый из этих видов.

К первому виду могут быть отнесены все обратимые процессы, которые возникают в полимербетонах под действием воды и некоторых растворителей. Вследствие диффузии жидкости в глубь материала происходит увеличение массы и адсорбционное понижение прочности. При высыхании, т.е. удалении жидкости из материала, первоначальная масса и прочность практически восстанавливаются.

Поскольку жидкость диффундирует с небольшой скоростью и неравномерно распределяется по толщине материала, в нем возникают напряжения даже в том случае, если деформация не ограничивается жесткими внешними связями. Наружные набухшие слои материала стремятся расшириться, и тянут за собой внутренние «сухие» слои, которые сопротивляются этому растяжению, ограничивая деформацию растяжения. Поэтому по сечению, перпендикулярному фронту диффундирующей жидкости, в материале возникнут влажностные напряжения, неодинаковые по значению и знаку.

Набухшие слои окажутся сжатыми, а внутренние - растянутыми. Естественно, что эпюры распределения влажностных напряжений будут меняться во времени в зависимости от глубины проникания низкомолекулярного вещества

и в результате релаксационных процессов. Кроме того, вследствие пластифицирующего действия жидкости модуль упругости увлажненного материала также будет изменяться. Для определения коэффициентов диффузии агрессивных жидкостей в полимерные материалы используют микроскопический, радиационный, сорбционный, амперометрический и другие способы.

Наиболее распространен сорбционный метод, сущность которого заключается в регистрации скорости поглощения жидкостей плоскими полимерными образцами, помещенными в агрессивную среду. При погружении в жидкость благодаря молекулярному тепловому движению количество вещества Q переносится за время t через площадь образца S перпендикулярно сечению потока от места с большей концентрацией жидкости к месту с меньшей концентрацией. Агрессивная жидкость движется до тех пор, пока не установится ее подвижное равновесие в образце.

Для полимербетонных коэффициент диффузии в большинстве случаев определялся сорбционным методом на образцах-дисках диаметром 160 и толщиной 16 мм. Метод этот при сравнительно высокой точности довольно трудоемок и требует длительных испытаний в течение нескольких месяцев.

Сравнительно простой метод определения коэффициента диффузии основан на измерении электропроводности образцов. Сущность этого метода заключается в том, что по мере насыщения образца диффундирующей жидкостью объемное электрическое сопротивление образца падает. Пользуясь графиком зависимости изменения силы тока от времени, можно рассчитать коэффициент диффузии. Благодаря активирующему действию электротока этот метод позволяет резко сократить время испытания.

Прибор для таких испытаний представляет собой две алонжи с платиновыми электродами, наполненные одинаковым количеством электролита. Между алонжами на менделеевской замазке укрепляют испытываемый образец. При замыкании цепи сила тока регистрируется миллиамперметром, а напряжение V на клеммах источника тока - вольтметром.

При сорбционном методе абсолютные значения коэффициентов диффу-

зии, полученные различными авторами, практически совпадают. В то же время по сравнению с амперометрическим методом они несколько завышены. По всей вероятности, эта погрешность объясняется потерей части раствора, поглощенного образцом, при осушении его фильтровальной бумагой.

Амперометрический метод, видимо, более точен из-за непрерывности процесса. При одинаковой степени наполнения полимерных мастик (300% андезита) коэффициент диффузии в 10%-ной серной кислоте для мастики ФАМ примерно в 2 раза выше, чем для мастики ПН-1. При введении в полимерное связующее мелкодисперсного наполнителя коэффициент диффузии вначале уменьшается, а затем вновь увеличивается. При этом оптимальная степень наполнения для графита составляет 150%, а затем андезита - 200%.

Коэффициенты диффузии полимербетонов гораздо выше коэффициентов диффузии полимерных мастик, особенно резко это различие сказывается для полимербетонов с пористыми заполнителями.

1.3. Проблемы коррозии цементсодержащих систем

Стандарт для удобства подразделяет все бетонные смеси на марки по удобоукладываемости (табл. 1.4).

Цемент- и гипсосодержащие композиции (бетоны и строительные растворы) являются основными материалами в современном строительстве. Благодаря технологичности производства, обеспечению ими высокой устойчивости и долговечности строительных конструкций и изделий их применение в строительстве с каждым годом расширяется. Важным свойством таких композиций, особенно цементсодержащих, является повышение их прочности и увеличение срока их эксплуатации. Однако, в определенных условиях, когда на строительные изделия влияют различные агрессивные вещества, происходит преждевременное разрушение этих композиций. Такое разрушение под влиянием агрессивных веществ называется коррозией бетона или коррозией цементного камня, поскольку в бетоне разрушается цементный камень его состава.

Классификация бетонных смесей

Марка по удобоукладываемости	Нормы удобоукладываемости		
	Жесткость, с	Подвижность, см	
		Осадка конуса	Распływ конуса
Сверхжесткие смеси			
СЖ 3	Более 100	-	-
СЖ 2	51-100	-	-
СЖ 1	50 и менее	-	-
Жесткие смеси			
Ж 4	31-60	-	-
Ж 3	21-30	-	-
Ж 2	11-20	-	-
Ж 1	5-10		
Подвижные смеси			
П 1	4 и менее	1-4	-
П 2	-	5-9	-
П 3	-	10-15	-
П 4	-	16-21 и более	26 – 30
П 5	-	-	31 и более

С развитием науки о свойствах цемента и расширением области применения цементных композиций особое значение придается исследованиям причин возникновения, механизму протекания процессов коррозии цементного камня и методам ее предотвращения.

Изучение стойкости цементсодержащих изделий в различных средах было начато в 70-80 годах прошлого века. Особенно интенсивно проводили исследования такие ученые, как Ю.Михаэлис, Ле Шателье, А.Р. Шуляченко, Н.А. Белелобский, В.И. Чарномский, А.А. Байков и др., которые заложили основы изучения причин возникновения и развития коррозии цементного камня. Уже в то время Ле Шателье указал на то, что в процессах коррозии важная роль отводится диффузии отдельных растворенных продуктов цементного камня [88].

А.А. Банков [22-24] рассматривал разрушение бетона в морской воде как растворение извести состава цементного камня, и в качестве способа его пре-

дотвращения предлагал карбонизацию извести путем выдерживания бетонных изделий на воздухе.

В.Н. Юнг [193, 194] расширил исследования и показал, что карбонизация $\text{Ca}(\text{OH})_2$ протекает довольно медленно, и не всегда способна защитить бетон от разрушения. Для предотвращения развития коррозии было предложено осуществлять карбонизацию внешнего слоя бетона и повышать плотность его структуры введением минеральных гидравлических добавок в состав цемента.

Развитие промышленного производства, возведение уникальных гидротехнических и других сооружений, рассчитанных на длительные сроки службы, выпуск разнообразных видов цемента существенно расширили область исследования коррозии цементосодержащих систем [85, 86, 110, 145, 165, 195, 196, 210]. Большое значение имеют работы по классификации процессов коррозии и механизмам взаимодействия цементного камня и внешней среды, участвующих в них. В работах [40, 63, 141] отмечается, что в процессах коррозии участвуют определенные соединения и группы ионов: в цементном камне – гидроксиды кальция, гидросиликаты, гидроалюминаты и гидроферриты кальция, гипс; в окружающих бетонных средах – ионы H^+ , OH^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- , Cl^- , Mg^{2+} , Al^{3+} , NH_4^+ и др.; газы CO_2 , H_2S и пр., а также некоторые органические соединения.

В зависимости от типа химического взаимодействия ионов среды с ионами поровой жидкости бетона В.И. Бабушкин [18] разделяет коррозию цементного камня на два вида. К первому относятся обменные реакции, способствующие образованию легкорастворимых солей и малорастворимых соединений, не связанных между собой, ко второму – реакции, в результате которых образуются малорастворимые хорошо кристаллизующиеся соли.

В.А. Кинд [70] классифицирует коррозию цементного камня в зависимости от состава агрессивной среды и протекающих химических реакций на кислотную, уголекислотную, сульфатную, магниезильную, выщелачивание извести. В свою очередь, сульфатная коррозия по Кинду подразделяется на сульфатно-алюминатную, сульфатно-алюминатно-гипсовую, а магниезильная – на собственно магниезильную и магниезильно-сульфатную.

Согласно классификации В.М. Москвина [88] коррозия цементного

камня в бетоне подразделяется в зависимости от действующих факторов на три вида: процессы коррозии от действия жидкой среды, так как в газовой среде или от действия твердых тел они протекают, как правило, при наличии влаги, и возникающие при этом процессы не отличаются практически от коррозии бетона в водной среде.

К коррозии I вида относится процесс растворения и выщелачивания компонентов цементного камня из его структуры, протекающий под действием воды малой временной жесткости. Это приводит к ослаблению структурных связей цементного камня, снижению его прочности и постепенному разрушению [64, 111, 115, 214].

При фильтрации мягких вод сквозь структуру цементного камня, в первую очередь, выщелачивается гидроксид кальция. Выщелачивание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ приводит к гидролизу остальных компонентов цементного камня [148]. Отмечалось [34, 90], что существенное влияние на протекание такой коррозии оказывает химический состав воды. В дистиллированной и мягкой воде процесс коррозии происходит быстрее, чем в жесткой.

Коррозия II вида связана с развитием обменных реакций между кислотами (солями) окружающей среды и составными частями цементного камня, способствующих образованию растворимых соединений или продуктов аморфного типа, не обладающих вяжущими свойствами.

Кислотная коррозия цементного камня происходит под действием растворов минеральных и органических кислот, а также кислых газов во влажных условиях. Интенсивность разрушения камня зависит от вида кислоты и pH среды, а также от растворимости образующих солей: чем лучше растворяются продукты реакции, тем быстрее протекает процесс разрушения цементного камня [42, 45, 75].

Коррозия III вида характеризуется образованием и накоплением в порах и капиллярах цементного камня малорастворимых солей, которые в последующем кристаллизуются с увеличением объема твердой фазы, что вызывает дополнительные внутренние напряжения, приводящие к разрушению структуры

цементного камня.

Коррозия III вида бывает сульфатной, гипсовой и магнезиальной и протекает под влиянием ионов SO_4^{2-} , связанных с такими ионами, как Na^+ и Ca^{+2} , и солей магнезия MgCl_2 и MgSO_4 . При этом, в основном, образуется гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, который накапливается в порах и создает внутренние напряжения в бетоне, а также гидроксиды $\text{Mg}(\text{OH})_2$, KOH , $\text{Al}(\text{OH})_3$, являющиеся малопрочными соединениями, и хорошо растворимая соль MgCl_2 .

Сульфатная коррозия бетона может перерасти в сульфоалюминатную коррозию при взаимодействии гипса с продуктами твердения минерала C_3A с образованием этtringита $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ [99].

Изучение процессов коррозии бетона [33, 116, 134, 143, 152] показывает, что наиболее реакционноспособным компонентом цементного камня является гидроксид кальция, содержание которого изменяется в зависимости от вида применяемого цемента.

Поскольку при всех видах коррозии взаимодействует с агрессивной средой прежде всего $\text{Ca}(\text{OH})_2$, то оптимальным способом повышения стойкости цементного камня является уменьшение в нем содержания $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или связывание гидроксида кальция в виде соединений, не растворимых в воде и иных растворах. Этого можно достичь применением цементов с меньшим содержанием клинкера или высокоосновного минерала C_3S , при твердении которого гидроксида кальция образуется больше, чем при твердении C_2S [89, 116].

Таким образом, минералогический состав цемента играет существенную роль в развитии процессов коррозии. В работах [21, 81, 117, 124, 151, 153] отмечается, что долговечность бетонных изделий и конструкций, их стойкость в агрессивных средах, в значительной степени, обуславливаются структурой бетона, которая формируется в процессе его твердения и эксплуатации [48, 97, 106, 166, 197].

В исследованиях и описаниях коррозионных процессов большая роль отводится структуре порового пространства цементного камня [155], которая характеризуется широким диапазоном форм и размеров пор [190]. Знание диффе-

ренициальной пористости, т.е. распределения пор по размерам, а также характера пористости (замкнутая, капиллярная, сквозная) позволяет оценивать структуру цементного камня.

В работах [21, 114, 154] отмечается, что от общей пористости и размера пор в цементном камне зависят водонепроницаемость, морозостойкость и стойкость бетона в агрессивных средах. Создание системы замкнутых и мелких пор в цементном камне способствует повышению его непроницаемости, а, следовательно, и стойкости в агрессивных средах.

Вышеизложенный краткий обзор литературных данных показывает, что коррозию цементсодержащих композиций следует разделить на физические процессы, которые характеризуют внешнее влияние агрессивной среды на поверхность бетонных изделий и фильтрации агрессивных веществ в порах и капиллярах, и химические - когда агрессивные вещества взаимодействуют с компонентами цементного камня с образованием продуктов коррозии. Обе группы процессов зависят от структуры цементного камня и вещественного состава его компонентов.

Из вышеизложенного следует, что для повышения коррозионной стойкости цементсодержащих композиций необходимо решить две задачи. Во-первых, модифицировать состав цемента таким образом, чтобы при его твердении меньше образовалось $\text{Ca}(\text{OH})_2$, а образующийся $\text{Ca}(\text{OH})_2$ связывался в виде менее растворимых и более стойких компонентов. Во-вторых, создать плотную малопроницаемую структуру цементного камня за счет уменьшения размера пор, их общего объема и устранения капилляров.

Поставленные задачи успешно решаются при введении в состав цемента химических [16, 27, 28, 36, 37, 53, 95, 120, 127, 169, 178] и минеральных добавок. Минеральные добавки заменяют часть цемента в бетоне (растворе) и тем самым уменьшают содержание менее стойкого компонента бетонной (растворной) смеси, не снижая активности цемента и не ухудшая качества цементсодержащих композиций [106, 137, 160, 199, 216, 245, 250].

1.4. Способы повышения коррозионностойкости бетона

Распространенным способом повышения долговечности цементного камня является введение в его состав минеральных добавок [123, 135, 199].

В работе [59] отмечается, что впервые цементы с «инертными» добавками были получены еще в 1893 году и с тех пор являются объектом исследований. С годами значительно увеличилась потребность в вяжущих материалах, и встал вопрос о создании производства смешанных цементов. На некоторых цементных заводах было налажено производство смешанных портландцементов. Применялся совместный помол клинкера и таких добавок, как песок, мергелий, кирпичный бой и другие наполнители. Содержание наполнителей в готовом продукте принималось 30, 50 и 70%, а для некоторых – и 85% по массе.

В.А. Кинд и В.Ф. Журавлев [71] провели исследования по разработке методов получения песчаного портландцемента и изучению его свойств. Результаты исследований показали, что вяжущее на цементе с кварцевым песком по своим свойствам не уступает обычному портландцементу.

О.В. Кунцевич исследовал лёсс в качестве добавки к бетону для гидротехнических сооружений [92]. В работе [147] добавление тонкомолотого карбоната кальция в бетон повышает его морозостойкость и сопротивляемость действию сернокислых растворов. В США разработан смешанный цемент, содержащий 15-35% мраморной пыли, 25-45% молотого доломита, остальное – портландцемент. Предложен способ получения высокопрочного бетона, в приготовлении которого используется песок мелкой фракции или тонкоизмельченный песок.

В работе [85] получена линейная зависимость между удельной поверхностью цемента и оптимальной удельной поверхностью минеральных добавок, и определено, что оптимальное количество минеральных заменителей, которое допускается вводить без уменьшения активности цемента, составляет в среднем 20% по массе.

В Ташкентском институте железнодорожного транспорта М. Тахировым с сотрудниками [214] выполнены разработки по применению золы-уноса, глие-

жа, электротермофосфорного шлака как минеральных добавок к цементу, что позволяет снизить расход цемента на 19-20% и увеличить прочность и стойкость бетонных изделий.

Широкие исследования бетонов с добавкой природного волластонита к цементам [60, 225] для повышения стойкости цементного камня выполнены Т.А. Атакузиевым с сотрудниками [65, 66] в Ташкентском химико-технологическом институте и А.Шарифовым с сотрудниками [179, 180, 182] в Таджикском техническом университете. Большие залежи волластонита имеются в Таджикистане [87].

В Ташкентском архитектурно-строительном институте И.К. Касымовым с сотрудниками проводятся исследования возможности замены в бетонах части цемента различными наполнителями, в частности, модифицированными барханными песками [67].

В.И. Соломатовым, М.К. Тахировым впервые описаны эффективные технологии изготовления бетонов с применением минеральных наполнителей, пластификаторов и синтетических смол, что обеспечивает экономию материалов, энергии, трудозатрат и высокое качество изделий [59].

С развитием научно-технического прогресса все большее значение начинает приобретать применение в промышленности строительных материалов техногенного сырья из отходов других производств [41, 51, 56, 72, 84, 98, 122, 125, 147, 164, 191].

Техногенные виды цементного сырья многообразны. К ним относятся породы месторождений многих видов полезных ископаемых, отходы обогащения, шлаки (металлургические, электротермофосфорные, золотоплавильные отходы тепловых станций), нефелиновые шламы, отсеиваемые при дроблении карбонатных пород, флюсов, химических известняков и пр. [162].

Проведено много исследований по использованию различных вторичных видов сырья в составе бетона с целью повышения его прочности, увеличения коррозионной стойкости, морозостойкости и долговечности бетонных изделий и конструкций.

Ф.М. Иванов с сотрудниками [57], изучая влияние добавок на сульфатостойкость цементных растворов ускоренным методом, пришли к выводу, что ее повышают добавки, содержащие активные кремнеземы.

С целью улучшения свойств портландцемента А.У. Мамаджоновым [105] предложено использовать в качестве наполнителя электрофосфорный шлак и глиеж в количестве 20-40% массы цемента.

Использование отходов цветной металлургии [156], фармацевтической промышленности [118], титаномагниевого [62] и фосфорного производства [54], дробленого кирпича, вермукулита, пемзы, перлита [201, 203, 205, 224] как добавок к бетону, повышает его морозостойкость, коррозионную стойкость, прочность и долговечность.

Вязущие, содержащие до 25% отходов горно-обогатительного производства [39], 15-40% гранулированного шлака и 15-25% золы-уноса [109], обеспечивают получение плотной структуры цементного камня, которая впоследствии повышает морозостойкость бетона.

В Великобритании, начиная с 1958 года для монолитного строительства используется зола-унос [204] взамен частиц цемента. Исследование такого бетона выявило его высокую стойкость.

Начиная с 70-х годов строительная промышленность Америки в производстве бетонов (50% их выпуска) также использует в качестве добавки золу-унос [200].

Шульц Вернер и Шульц Ганс [217] как добавку использовали доменный шлак и золу-унос от сжигания битуминозных углей с повышенным содержанием стеклофазы в железобетонной конструкции шлюза, эксплуатировавшейся в течение 17 лет. Показано, что зола от сжигания битуминозных углей оказывает положительное влияние на долговечность бетона и повышает его сульфатостойкость, снижая степень карбонизации [196, 217].

Хочан Фрук [215], анализируя опубликованные в 1950-1983 гг. статьи, посвященные влиянию добавки доменного гранулированного шлака на взаимодействие заполнителя с щелочами, пришел к выводу, что содержание шлака в

цементе более 50% и щелочи более 1% нежелательно ввиду разрушения цементного камня.

В производстве строительных материалов Таджикистана внедрены научные исследования по эффективной утилизации отходов, выполненные НПО ТаджикНИИОргстроем [84].

Повсеместный дефицит эффективных строительных материалов и сложная экологическая обстановка в регионах расположения предприятий горнодобывающей промышленности вынуждают искать пути по переработке отходов ГОК и разработке технологий их использования в промышленности стройматериалов [2, 80, 170].

Проведенные в УкрстромНИИпроекте исследования отходов обогащения всех горно-обогатительных комбинатов Украины подтвердили пригодность кремнеземистых отходов в качестве компонентов сырьевой смеси для изготовления ячеистого бетона [112].

В Таджикистане имеется целый ряд крупнейших горнообогатительных комбинатов, таких как Такобский, Анзобский и Пролетарский горнообогатительные комбинаты, Таджикский золоторудный комбинат и др. В работе [85] отмечается, что в процессе добычи и переработки от 60 до 98% первичного природного сырья превращается в отходы и побочные продукты, которые по своему составу вполне пригодны для получения многих строительных материалов.

Вместе с тем, в республике недостаточно внимания уделяется вопросам изучения свойств промышленных отходов и их применения в производстве строительных материалов. Так, в 1990 году выпуск продукции строительной индустрии с использованием отходов промышленных предприятий в Таджикистане не превысил 55 тыс. т [84]. В то же время только на Такобском горнообогатительном комбинате при переработке плавикошпатовой руды в хвостохранилище скопилось более 400 тыс. т хвостов обогатительной фабрики, кроме того, ежегодно в отходы производства здесь уходит до 70-80 тыс. т хвостов, что создает экологически неблагоприятные условия в местах их скопления и приле-

гающей зоне [133].

Из литературных источников известно применение хвостов флюоритового производства в качестве сырья для получения строительных материалов [12, 13, 61, 181].

В информационном сообщении [61] отмечается, что отходы флотационного обогащения руд флюорита представляют собой мелкозернистый песок, по модулю крупности и остаткам на ситах они относятся к группе очень мелких песков и пригодны для применения в производстве многих строительных материалов, в том числе бетонов, керамзитового гравия, кирпича, теплого асфальтобетона.

В работах [12, 13] указывается, что эти отходы использовались в качестве минеральной добавки к сырьевой смеси для изготовления материалов автоклавного твердения. При замене 7-79% кварцевого песка в составе известково-песчаной смеси и 15-40% цемента в бетоне отходами обогащения флюоритовых руд прочность автоклавных материалов значительно возрастает.

НПО ТаджикНИИоргстроем Минстройматериалов Таджикистана в 1987 году проведено изучение отходов Такобского горно-обогатительного комбината и установлена возможность их использования в качестве компонентов шихты в производстве силикатного кирпича, автоклавных ячеистых бетонов, лицевого кирпича и цемента [84]. Кроме того, в НПО "Силикат" Республики Узбекистан с использованием таких же отходов налажено производство нового строительного материала — стеклокристаллита с хорошими физико-механическими свойствами, как и у мраморных облицовочных материалов. По стоимости он в два раза дешевле аналогичных облицовочных материалов из мрамора [133].

Исследования, проведенные А.Шарифовым с сотрудниками [181, 183], показали пригодность применения вышеназванных отходов в качестве минеральной добавки цементсодержащих материалов.

**1.5. Минеральные и химические добавки, применяемые
для повышения коррозионностойкости бетона**

При производстве строительных материалов широко применяются химические добавки. В смесь их вводят для повышения марочной прочности композиции, ускорения процессов твердения, улучшения технологических свойств смеси (удобоукладываемость, однородность), повышения защитных свойств конструкций в отношении стальной арматуры (ингибиторы коррозии стали), улучшения строительных свойств материала (табл. 1.5).

Многие применяемые химические добавки (ХД), в т.ч. сернокислый алюминий и хлористый кальций, агрессивны по отношению к арматуре. Плотность растворов определяют при температуре 18-20°C ареометром со шкалой от 1 до 1,4 г/см³ или денсиметром.

Как показали проведенные исследования, количество ХД, осаждаемой на заполнителе низкомарочных бетонов, существенно зависит от плотности раствора для замачивания. Содержание некоторых химических добавок в зависимости от концентрации приведено в табл. 1.6 - 1.10.

Таблица 1.5

Химические и минеральные добавки

Группа добавок	Назначение добавки	Добавки	Номер стандарта или технических условий
1.	Ускорители твердения	Хлорид кальция CaCl_2 (ХК) Нитрат кальция $(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2)$ (НК) Нитрит-нитрат-хлорид кальция (ННХК) Сернокислый глинозем (СГ) Жидкое стекло + хлорид алюминия $(\text{ЖС} + \text{AlCl}_3)$ Хлорид кальция + оксид кальция $(\text{CaCl}_2 + \text{CaO})$ Гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$	ГОСТ 450-77* ТУ 6-08-867-79 ТУ 6-18-194-76 ГОСТ 450-77* ГОСТ 9179-77 ГОСТ 9179-77 ГОСТ 13078-81
2.	Образующие пленку на поверхности	Стекло натриевое жидкое (ЖС) Жидкое стекло + хлорид кальция $(\text{ЖС} + \text{ХК})$ Жидкое стекло + сернокислый глинозем $(\text{ЖС} + \text{СГ})$	ГОСТ 13078-81 ГОСТ 450-77* ГОСТ 13078-81

	ности запол- нителя	Жидкое стекло + фуриловый спирт (ЖС + ФС)	ГОСТ 13078-81
3.	Пенно- обра- зующие	Жидкостекольный пенообразователь ЖСПО (ЖС + канифоль + NaOH) Алкилсульфатная паста СП – 1 Вещество жидкое моющее «Про- гресс» СП – 3	ГОСТ 19113-84 ГОСТ 2263-79* ТУ 38-1.07.55-80
4.	Возду- хово- лекаю- щие	Смола древесная омыленная (СДО) Смола нейтрализованная воздухо- вовлекающая (СНВ) Омыленный древесный лек ЦНИПС-1	ТУ 38-10719-77 ТУ 81-05-02-83 ТУ 81-05-16-76
5.	Гидро- фоби- зующие	Этилсиликонат натрия ГКЖ – 10 Метилсиликонат натрия ГКЖ – 11 Полигидросилоксан ГКЖ - 94	ТУ 6-02-6976-76 ТУ 6-02-6976-76 ГОСТ 10834-76*

Таблица 1.6

Содержание хлорида кальция в растворах

Концен- трация раство- ра, %	Плот- ность раствора при 20 °С, г/см ³	Содержание безводного CaCl ₂ , кг		Концен- трация, %	Плот- ность рас- твора при 20 °С, г/см ³	Содержание безводного CaCl ₂ , кг	
		В 1 л раствора	В 1 кг раствора			В 1 л раствора	В 1 кг раствора
2	1,015	0,02	0,02	23	1,208	0,278	0,23
4	1,032	0,041	0,04	24	1,218	0,293	0,24
6	1,049	0,063	0,06	25	1,228	0,307	0,25
8	1,066	0,085	0,08	26	1,239	0,322	0,26
10	1,084	0,108	0,1	27	1,249	0,337	0,27
12	1,102	0,132	0,12	28	1,26	0,353	0,28
14	1,12	0,157	0,14	29	1,271	0,369	0,29
16	1,139	0,182	0,16	30	1,282	0,385	0,3
17	1,148	0,195	0,17	31	1,293	0,401	0,31
18	1,158	0,209	0,18	32	1,304	0,417	0,32
19	1,168	0,222	0,19	34	1,326	0,451	0,34
20	1,178	0,236	0,2	36	1,35	0,486	0,36
21	1,18	0,25	0,21	38	1,374	0,522	0,38
22	1,198	0,265	0,22	40	1,396	0,558	0,4

Содержание жидкого стекла в растворах

Концентрация раствора, %	Плотность раствора при 20 °С г/см ³	Содержание безводного жидкого стекла, кг		Концентрация раствора, %	Плотность раствора при 20 °С г/см ³	Содержание безводного жидкого стекла, кг	
		в 1 л. раствора	в 1 кг. раствора			в 1 л. раствора	в 1 кг. раствора
Na ₂ • 1,69SiO ₂				Na ₂ • 22,4SiO ₂			
1	1,007	0,010	0,01	1	1,007	0,01	0,01
2	1,017	0,020	0,02	2	1,016	0,02	0,02
4	1,036	0,041	0,04	4	1,034	0,041	0,04
6	1,056	0,063	0,06	6	1,052	0,063	0,06
8	1,077	0,086	0,08	8	1,071	0,086	0,08
10	1,098	0,110	0,10	10	1,090	0,109	0,10
12	1,119	0,134	0,12	12	1,110	0,133	0,12
14	1,141	0,160	0,14	16	1,151	0,184	0,16
18	1,186	0,213	0,18	28	1,285	0,360	0,28
26	1,284	0,334	0,26	30	1,309	0,393	0,30
34	1,394	0,474	0,34	34	1,36	0,462	0,34
38	1,456	0,553	0,38	38	1,415	0,537	0,38
Na ₂ O • 2,6SiO ₂				Na ₂ O • 3,36SiO ₂			
1	1,007	0,010	0,01	1	1,006	0,010	0,01
2	1,007	0,010	0,02	2	1,014	0,020	0,02
4	1,035	0,041	0,04	4	1,030	0,041	0,04
6	1,054	0,063	0,06	6	1,047	0,063	0,06
8	1,073	0,086	0,08	10	1,083	0,108	0,10
10	1,093	0,109	0,10	14	1,120	0,157	0,14
12	1,113	0,134	0,12	18	1,159	0,209	0,18
14	1,134	0,159	0,14	22	1,200	0,264	0,22
18	1,178	0,212	0,18	26	1,244	0,323	0,26
26	1,271	0,330	0,26	30	1,290	0,387	0,30
34	1,371	0,446	0,34	34	1,339	0,455	0,34
38	1,423	0,541	0,38	38	1,393	0,529	0,38

Содержание нитрата кальция в растворах

Концентрация раствора, %	Плотность раствора при 20°C, г/см ³	Содержание безводного Ca(NO ₃) ₂ кг	
		в 1 л раствора	в 1 кг раствора
1	1,010	0,010	0,01
2	1,014	0,020	0,02
3	1,021	0,031	0,03
4	1,029	0,041	0,04
5	1,037	0,052	0,05
6	1,045	0,063	0,06
7	1,050	0,074	0,07
8	1,055	0,084	0,08
9	1,062	0,095	0,09
10	1,077	0,103	0,10
15	1,117	0,173	0,15
20	1,154	0,233	0,20
25	1,211	0,303	0,25
30	1,259	0,378	0,30
35	1,311	0,459	0,35

Таблица 1.9

Содержание CaO и Ca(OH)₂ в известковом растворе (молоке) различной средней плотности

Плотность раствора при 20°C	Содержание CaO		Содержание Ca (OH) ₂	
	В 1 л раствора, г	Масса, %	В 1 л раствора, г	Масса, %
1,0085	10	0,99	13,2	1,31
0,0170	20	1,96	26,4	2,59
1,0245	30	2,93	39,6	3,87
1,0315	40	3,88	52,8	5,13
1,0390	50	4,81	66,1	6,36
1,0460	60	5,74	79,3	7,58
1,0535	70	6,65	92,5	8,79
1,0605	80	7,54	105,7	9,96
1,0675	90	8,43	118,9	11,14
1,0750	100	9,30	132,1	12,29
1,0825	110	10,16	145,3	13,43
1,0895	120	11,01	158,6	14,55
1,0965	130	11,86	171,8	15,67
1,1040	140	12,68	185,0	16,76
1,1110	150	13,50	198,2	17,84

1,1185	160	14,30	211,4	18,90
1,1255	170	15,10	224,6	19,95
1,1325	180	15,89	237,9	21,00
1,1400	190	16,67	251,1	22,03
1,1475	200	17,43	264,3	23,03
1,1545	210	18,19	277,5	24,04
1,1615	220	18,94	290,7	25,03
1,1685	230	19,68	303,9	26,01
1,1760	240	20,41	317,1	26,96
1,1835	250	21,12	330,4	27,91
1,1905	260	21,84	343,6	28,86
1,1975	270	22,55	356,8	29,80
1,2050	280	23,24	370,0	30,71
1,2125	290	23,92	383,2	31,61
1,2195	300	24,60	396,4	32,51

Примечание 1. Плотность негашеной извести 3,2. Средняя плотность негашеной извести 770...1070 кг/м³. Теплота гашения извести $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca(OH)}_2 + 15,5$ ккал/моль. 2. При гашении извести объем получаемого порошка (пушонки) в 3...3,5 раза больше объема негашеной извести. 3. Средняя плотность пушонки: в рыхлом состоянии - 403...443 кг/м³, в слежавшемся состоянии - 675...704 кг/м³.

Таблица 1.10

Содержание нитрит-нитрат хлорида кальция в растворах

Концентрация раствора, %	Плотность раствора при 20°C, г/см ³	Содержание безводного NHXK, кг	
		в 1 л раствора	в 1 кг раствора
1	1,008	0,010	0,01
2	1,018	0,020	0,02
3	1,026	0,031	0,03
4	1,035	0,041	0,04
5	1,043	0,054	0,05
6	1,052	0,063	0,06
7	1,060	0,076	0,07
8	1,070	0,087	0,08
9	1,078	0,099	0,09
10	1,087	0,108	0,10
15	1,131	0,170	0,15
20	1,175	0,235	0,20
25	1,218	0,305	0,25
30	1,263	0,379	0,30

Таким образом, следует изучить связи между составом и структурой разработанных материалов с их свойствами и закономерностями изменения во времени под влиянием физико-химических и механических воздействий, которым материалы подвергаются в период эксплуатации в конструкциях. Это обуславливается их технологией и производством. Последние должны обеспечить с высокой вероятностью заданные параметры структуры и свойства материалов, устанавливаемыми исходя из их реальной работы и поведения в конструкциях и конкретных условиях эксплуатации.

Эффективность применения добавок в составе цементов и гипсовых вяжущих зависит не только от оказываемого добавкой влияния на строительно-технические свойства вяжущих, но и от таких факторов, как доступность добавки, ее расход в составе вяжущего материала для достижения нужного технического эффекта, запасы сырья для получения добавки, вопросы транспортировки и хранения добавки до использования в составе вяжущих и т.д. Добавка может быть высокоэффективной по технологическим свойствам, однако высокая ее стоимость и перевозка из дальних расстояний могут препятствовать ее использованию. Поэтому, наиболее эффективным является применение добавок, полученных из местных видов сырья или отходов других производств.

На протяжении ряда лет в Таджикском техническом университете А. Шарифов с сотрудниками разрабатывали и внедряли в состав цементных и гипсовых вяжущих и бетонов на их основе ряд добавок химического и минерального происхождения из местных видов сырья. Выше было отмечено применение волластонита и отходов производства флюорита в качестве минеральных добавок к цементам. Проведенные исследования [240] показали, что волластонит не только снижает расход цемента в бетоне до 30-40%, но позволяет получить на основе обычных цементов коррозионностойкие бетоны.

Отходы производства флюорита также снижают расход цемента в бетоне на 15-20% и тем самым позволяют получить более экономичные бетонные изделия. Представляет интерес более детальное изучение коррозионностойкости материалов, содержащих эти отходы, в различных агрессивных средах, что

будет сделано в данной работе.

В качестве химических добавок разработано и внедрено применение декстрина [6], модифицированного лигносульфоната технического (МЛСТ) [7], щелочного экстракта стеблей хлопчатника (ЩЭСХ) [8] комплексных добавок на их основе [9, 10]. Декстрин и МЛСТ позволяют пластифицировать бетонные смеси и получить высокопрочные бетоны, стойкие в разных агрессивных средах. Высокая эффективность добавок наблюдается при их совместном применении с минеральными добавками, особенно волластонитом [174].

В работах [173, 175, 176, 219] приведены новые результаты по изучению влияния минеральных и химических добавок на свойства цементных и гипсовых вяжущих. Эти результаты подтверждают эффективность применения добавок из местных видов сырья для повышения прочности, морозостойкости, водонепроницаемости и коррозионностойкости цементосодержащих материалов.

Совместное применение минерально-химических добавок позволяет уменьшить расход минеральной добавки в составе цемента или гипса, т.к. при этом химическая добавка, снижая расход воды при затворении вяжущих веществ, увеличивает их прочность, и нужная прочность бетона достигается при значительно меньшем расходе цемента или гипса, чем в составах без добавки. Это обстоятельство способствует разработке комплексных составов минерально-химических добавок из местных видов сырья, которые позволили бы, с одной стороны, значительно снизить расход цемента или гипса, и тем самым получить экономичные вяжущие и бетоны на их основе, с другой стороны, получить высококачественные коррозионностойкие бетоны на основе обычных цементов и гипсовых вяжущих.

Глава 2.

Объекты и методы исследования

2.1. Объекты исследования и характеристика исходных материалов

Объектами исследования явились цементосодержащие и гипсовые композиции (строительные растворы, бетоны, цементные и гипсовые тесты) с минеральными добавками и химическими модификаторами.

В состав цемента или гипса была введена минеральная добавка с размерами частиц, соответствующими тонкости помола цемента или гипса. В зависимости от содержания минеральной добавки образуется вяжущее разных составов.

Химические добавки вводились в состав вяжущего в оптимальных соотношениях по массе цемента или гипса.

Многие опыты по изучению физико-химических свойств композиций были проведены исследованием свойств строительных растворов и бетонов, т.к. они более адекватно отражают свойства строительных изделий.

Исследовался раствор состава 1:3 (1 мас.ч. вяжущего и 3 мас. ч. песка) при водовяжущем отношении $B/B=0,4$, как наиболее отражающий свойства вяжущих. В качестве базисного в работе был принят состав бетона 1:1,51:2,57 (вяжущее: песок: щебень) при $B/B=0,4$ и расходе вяжущего 475 кг/м^3 .

При дозировке минеральной добавки в количествах 10-30% и химических модификаторов в пределах 0,01-0,3% от массы цемента диапазон исследуемых составов расширяется, что будет указано в соответствующих разделах.

Изучение влияния добавок на свойства цемента проведено согласно требованиям работ [114-117].

Цемент. В качестве основного материала использовали обычный средне-алюми-натный портландцемент М400 с удельной поверхностью 3000-3200 $\text{см}^2/\text{г}$, изготавливаемый на Душанбинском заводе.

Его минералогический состав, мас. %: C_3S -55; C_2S -22; C_4AF -13; C_3A -8.

На рентгенограмме исследуемого цемента (рис. 2.1.) обнаружено присутствие минералов: $\alpha\text{-C}_2\text{S}(d=4,22; 3,90; 3,27; 2,87; 2,80; 2,60; 2,41; 1,788\text{\AA})$;

C_3S ($d=3,022$; $2,77$; $2,73$; $2,602$; $2,185$; $1,77$ Å); C_4AF ($d=2,77$; $2,63$; $2,04$; $1,92$ Å); SiO_2 ($d=4,26$; $3,34$; $1,817$ Å); $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ($d=7,56$; $4,27$; $3,059$ Å); C_4AH_{19} ($d=2,88$; $2,78$; $2,53$; $2,48$ Å).

Для проведения сравнительного анализа влияния добавок на свойства цементов и цементных вяжущих использовали также низкоалюминатный сульфатостойкий цемент следующего состава, мас. %: C_3S -50; C_2S -25; C_4AF -18; C_3A -5.

Гипс. Использовали строительный гипс марки Г2...Г4. Нормальная плотность гипса изменяется в пределах 51...60%.

Заполнители. В качестве мелкого заполнителя строительного раствора и бетона применялись пески, размер и свойства которых соответствовали группе средних песков и ГОСТам 6613-86, 8735-88 для приготовления строительных растворов и бетонов.

В качестве крупных заполнителей бетона применяли щебень гранитного происхождения. Наибольший размер зерен щебня составил 20-40 мм. Зерновой состав крупного заполнителя соответствовал ГОСТ 8267-82.

Для затворения бетона применялась питьевая вода, не содержащая вредных примесей, препятствующих нормальному схватыванию и твердению цемента.

Добавки. Выбор добавок, вводимых в состав цементных вяжущих, определялся эффектом улучшения структурных, физико-механических и химических свойств получаемых материалов. Важное значение имели также доступность добавки или ее компонентов, расход добавки для достижения нужного технического эффекта, стоимость добавки или ее соизмеримость с экономическим или иным эффектом, полученным от ее введения, побочные действия добавки на некоторые свойства материалов и т.п.

В качестве минеральной добавки к цементам применялись отходы производства флотационного обогащения флюоритовых руд Такобского горнообогатительного комбината и молотый керамзит. Минеральный и химический составы отходов производства флюорита (ОПФ) приведены в табл. 2.1. и 2.2.

Таблица 2.1

Минералогический состав отходов обогащения флюоритовых руд

Минералы	Содержание минералов в пробах, мас. %	
	1	2
Шлам (недиагностируемая часть пробы)	27	20
Кварц	40	31
Полевые шпаты	16	20,4
Разложенные полевые шпаты	10	10
Гидроксид железа	4	4
Гидроксид марганца	-	0,02
Кальцит	0,5	10
Биотит	0,5	10
Флюорит	2,0	2,5
Сульфиды (пирит+ +арсенопирит+галенит)	0,01	0,02
Амфиболы	0,01	0,02
Гранаты	следы	следы
Всего	100,02	99,96

Компонентный состав отходов фактически отличается от состава цемента преобладающим содержанием SiO_2 и сравнительно низким содержанием CaO . Это определило их использование в качестве минеральной добавки к цементам для снижения соотношения $\text{CaO}:\text{SiO}_2$, а идентичность состава различных проб отходов позволила сделать вывод о стабильности свойств минеральной добавки при ее массовом производстве из данных отходов.

Следует отметить, что наличие полевых шпатов и им подобных минералов не будет отрицательно влиять на качество материалов, так как щелочесодержащие соединения в составе ОПФ находятся в связанном состоянии.

Физические свойства отходов обогащения флюоритовых руд характеризуются следующими показателями:

- средняя плотность частиц - $2,5 \text{ г/см}^3$;
- средняя насыпная плотность - $1,2 \text{ г/см}^3$;
- межзерновая пустотность частиц - 52%.

Таблица 2.2

Химический состав отходов обогащения флюоритовых руд

Компоненты	Содержание компонентов в пробах, мас. %					
	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	73,32	72,04	74,2	73,5	74,54	73,6
TiO ₂	0,09	0,08	0,1	0,09	0,41	0,09
Al ₂ O ₃	6,87	6,65	7,19	7,6	6,63	6,21
Fe ₂ O ₃ +FeO	1,93	1,05	1,05	1,1	2,73	1,07
MnO	0,02	0,03	0,04	0,05	0,12	0,08
MgO	0,49	0,19	0,13	0,12	0,45	0,21
CaO	6,52	9,26	5,75	6,03	7,28	6,27
K ₂ O	2,96	3,64	3,5	3,58	2,5	3,02
Na ₂ O	1,63	1,97	1,75	1,62	0,55	1,40
P ₂ O ₅	0,03	0,03	0,03	0,02	0,11	0,05
Собщ.	0,14	-	0,1	0,1	0,1	0,1
CO ₂	1,8	1,68	1,89	1,94	0,62	1,74
CaF ₂	4,58	3,96	4,6	4,68	4,26	3,90
n.n.n.	2,83	4,83	2,96	2,9	2,76	2,99
Всего	100,38	100,58	100,33	100,43	100,0	100,73

По модулю крупности и остаткам на ситах отходы обогащения флюоритовых руд относятся к группе очень мелких песков. Зерновой состав исследуемых отходов приведен в табл. 2.3, по данным которой видно, что в среднем они на 55% состоят из зерен размерами не более 0,1мм, а частицы размерами более 1 мм составляют менее 1%. Следовательно, для получения добавки с размером частиц, соответствующим степени помола цемента (размер частиц 0,08 мм) потребуются сравнительно незначительные трудо- и энергозатраты.

Таблица 2.3

Зерновой состав отходов производства флюорита

Номер пробы	Остаток на ситах с размерами (мм) отверстий, %				Прошло сквозь сито 0,1 мм, %
	2,0	0,5	0,25	0,1	
1	0,31	0,42	3,26	38,06	57,95
2	0,30	0,37	3,30	39,85	56,18
3	0,32	0,36	7,30	36,56	55,46

Отходы, вводимые в состав бетонных (растворных) смесей, предварительно измельчали в шаровой мельнице до удельной поверхности частиц 3000-3300 см²/г.

Обычно в состав цемента минеральную добавку вводят с целью снижения удельного расхода клинкера и улучшения качественных характеристик бетона, особенно его стойкости к воздействию внешней агрессивной среды. Уменьшение клинкерной части вяжущего способствует также снижению энерго- и топливоемкости производства бетонных изделий и, следовательно, повышает эффективность их применения.

Вместе с тем водопотребность вяжущих с минеральными добавками с увеличением содержания последних незначительно возрастает, ввиду этого использование таких вяжущих при постоянном водоцементном отношении В/Ц в составе бетона нежелательно, так как оно отрицательно влияет на пластичность бетонной смеси и ее формовку. Это, в свою очередь, вызовет ухудшение качества бетона, особенно шероховатость поверхности изделия, и приведет к увеличению трудо- и энергозатрат при формовке бетонных и железобетонных изделий и конструкций.

В качестве другой минеральной добавки использовался молотый керамзит, размер частиц его при добавлении к гипсу был меньше 0,14 мм, а при добавлении к цементу - меньше 0,08 мм. Керамзит является кислото-стойким, его стойкость 90-98% [111], поэтому в составе вяжущего он увеличит стойкость бетона, особенно в кислых агрессивных средах.

Для предотвращения возможности ухудшения качества бетона при применении минеральной добавки наиболее оптимальным техническим решением является использование минеральной добавки в совокупности с химическими модификаторами. При этом применение минеральной добавки снизит удельный расход цемента в составе вяжущего, а использование химического модификатора будет способствовать улучшению технологических свойств бетонной смеси и бетона, в связи с чем снизится себестоимость их производства. Кроме того, химические модификаторы, в особенности пластифицирующие добавки,

снижают водопотребность вяжущего и тем самым повышают прочность цементного камня.

В результате совместного влияния минеральной и химической добавок, с одной стороны, можно увеличить содержание минеральной добавки в составе вяжущего, что приведет к экономии цемента, с другой стороны- существенно улучшится качество бетона при значительном уменьшении расхода цемента в его составе. Эффективность совместного применения химических и минеральных добавок особенно возрастает при использовании в качестве минеральной добавки отходов других производств, а именно ОПФ.

В качестве химических модификаторов цементных и гипсовых композиций в исследованиях применяли декстрин и щелочной экстракт стеблей хлопчатника (ЩЭСХ).

Декстрин представляет собой продукт расщепления высокополимеризованных молекул крахмала при его быстром нагревании [102].

Декстрин имеет химическую формулу $C_6H_{10}O_5$, или в более простой форме $C_2H_7O_2(OH)_3$, и в одной молекуле мономера содержит три гидроксильные группы. Каждая из группировок OH^- занимает определенное положение в элементарном звене и отличается по полярности, что по-видимому, обеспечивает поверхностно-активные свойства декстрина.

Щелочной экстракт стеблей хлопчатника был получен по способу [104], после определения его концентрации дозировали в составе вяжущего в зависимости от его массы.

2.2. Методы исследования

При изучении свойств вяжущих материалов и композиций на их основе были применены методы исследований, которые позволили сравнить качественные характеристики разработанных материалов.

В ходе исследования при добавлении минеральных добавок к цементам образовывалось вяжущее типа смешанного цемента. Свойства полученного вяжущего определяли по стандартным методам изучения свойств цементов согласно ГОСТ 310-81.

Влияние добавок на строительно-технические и физико-химические свойства гипсовых и цементосодержащих композиций изучено по соответствующим методам и приёмам, принятым при исследовании данных материалов.

Особое исследование- изучение коррозионностойкости композиций осуществлено путём моделирования условия сильноагрессивного влияния разных веществ на компоненты цементного камня.

Коррозионную стойкость композиций изучали путем хранения образцов бетона или строительного раствора в растворах H_2SO_4 , CH_3COOH , 6% $MgSO_4$ и дистиллированной воды и минерализованной, составы которых были выбраны в соответствии со СНиП П-28-73*. Растворы являлись сильноагрессивной средой по степени воздействия на строительные конструкции.

Коррозию образцов исследовали в течение 360 сут их нахождения в соответствующих агрессивных средах.

Коррозионная стойкость композиций оценена по значениям прочности и коэффициента стойкости, вычисленного как отношение прочности образца, твердевшего в агрессивном растворе, к прочности образца, твердевшего в нормальных условиях.

Степень разрушения или стойкость образцов была оценена также и по результатам химического и рентгеноструктурного анализов проб цементного камня, изменениям массы и объема образцов в агрессивных средах, количеству выщелачиваемой извести в дистиллированной воде и по определению остаточных концентраций используемых кислот в отработанных растворах.

Для снятия рентгенограмм исследуемых материалов использовали дифрактометр ДРОН-ЗМ. Результаты исследования приведены на рис. 2.1 и 2.2.

Содержание $Ca(OH)_2$ в воде определяли титрованием раствором 0,1н HCl , а концентрацию кислот - титрованием отработанных растворов кислот 0,1н раствором $NaOH$.

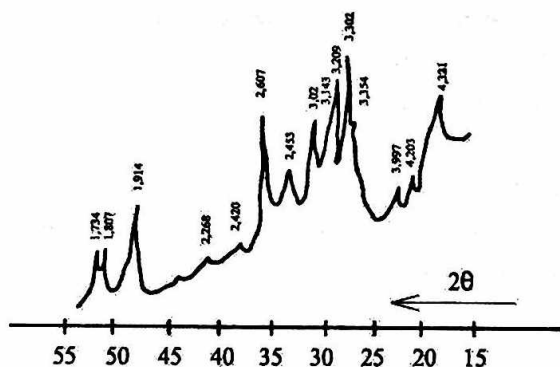


Рис. 2.1. Рентгенограмма обычного среднеалюминатного портландцемента М400 Душанбинского завода.

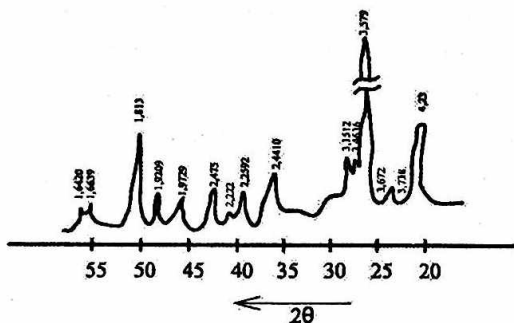


Рис. 2.2. Рентгенограмма отходов флотационного обогащения.

Глава 3.

Влияние минерально-химических добавок на физико-химические и технические свойства вяжущих материалов*3.1. Влияние минеральных добавок из ОПФ и молотого керамзита на свойства цемента и строительного гипса**3.1.1. Влияние минеральных добавок на свойства цемента*

При коррозии цементосодержащих композиций разрушается цементный камень их состава. Это объясняется тем, что обычно прочность цементного камня в таких композициях, как бетоны и строительные растворы, в несколько раз ниже чем прочность каменного заполнителя их состава [27] и при твердении цементных минералов (C_3S , C_2S , C_3A и C_4AF) образуется легкокоррозируемые соединения, в первую очередь гидроксид кальция $Ca(OH)_2$. Поэтому повышение прочности структуры цемент содержащего материала и снижение содержания $Ca(OH)_2$ в этой структуре приводят к увеличению коррозионностойкости данного материала. Оба эти эффекта лучше достигаются введением минеральной добавки в состав цемента.

Введение минеральной добавки в состав цемента без ухудшения его качества снижает клинкероёмкость цемента, т.е. уменьшается содержание минералов C_3S , C_2S , C_3A и C_4AF в единице количества цемента. При гидратации и твердении такого цемента уменьшается количество легко коррозируемых продуктов, таких как $Ca(OH)_2$, эттрингит $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$, гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ и других в цементном камне и соответственно возрастает стойкость цементосодержащих композиций в агрессивной среде.

Изменение клинкероёмкости цемента позволяет с помощью минеральной добавки на основе обычно клинкера получить смешанный цемент с повышенной коррозионностойкостью, чем обычный цемент. На рис. 3.1 показано изменение содержания клинкерных минералов цемента от количества вводимой добавки в его состав.

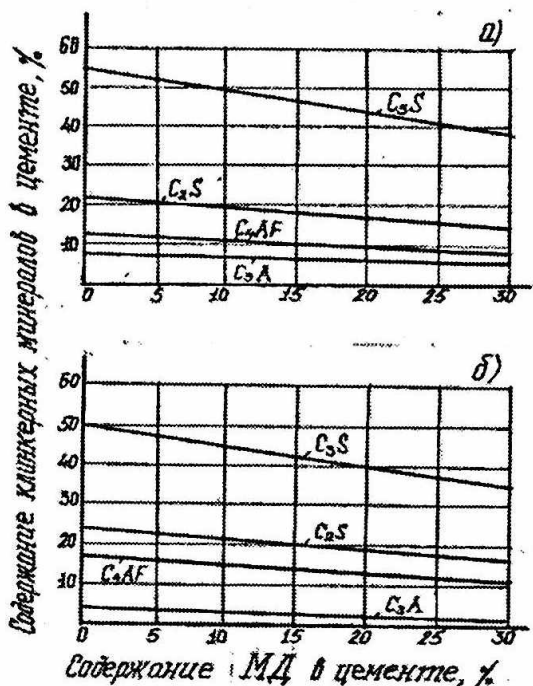


Рис. 3.1. Изменение содержания клинкерных минералов от количества минеральной добавки (МД) в составе обычного (а) и сульфатостойкого (б) цементов.

При введении 30% добавки содержание минералов также уменьшается на эту величину, так содержание C_3S уменьшается с 55 до 38,5%, а содержание C_3A - с 8 до 5,6%, состав такого смешанного цемента будет соответствовать составу сульфатостойких цементов (по содержанию C_3A), что обычно применяются в качестве коррозионностойкого вяжущего.

Ранее проведенные исследования [97, 100] показали, что введение ОПФ в состав цементов приводит к изменению их свойств. С увеличением содержания минеральной добавки с 5 до 30% нормальная густота цементного теста увеличивается с 24,5% для портландцемента без добавки, 27,6% для смешанного це-

мента, содержащего ОПФ. Сроки схватывания для смешанного цемента на 1...2 часа больше, чем для обычного портландцемента, однако независимо от содержания минеральной добавки (5...30%) конец схватывания смешанного цемента наступает через 1...1,5 часа после начала процесса схватывания.

Наши исследования показали, что введение минеральной добавки из керамзита, также незначительно замедлит процесс схватывания цементного теста, однако сроки замедления начала и конца схватывания цемента с добавкой отличаются от аналогичных свойств цемента не более чем до 1 часа.

На рис. 3.2 приведены кинетические зависимости возрастания прочности смешанного цемента от содержания ОПФ и от времени твердения образцов в нормальных условиях.

Для смешанного цемента из обычного клинкера и ОПФ при содержаниях добавки до 20% его прочности во всех сроках твердения выше значения прочности обычного цемента без добавки, в то же время для сульфатостойкого цемента эта закономерность в основном соблюдается при содержаниях добавки до 15%.

По-видимому, такое различие объясняется тем, что при введении добавки в состав сульфатостойкого цемента содержание быстротвердеющих минералов клинкеров C_3S и C_3A уменьшается больше, чем для состава на обычном цементе. Это замедление с увеличением времени твердения устраняется. Так, при содержании минеральной добавки 20% через 28 и 360 сут твердения образцов прочность смешанного цемента больше, чем прочность сульфатостойкого цемента их основы.

Кинетические зависимости твердения смешанных цементов показывают, что основную прочность образцы набирают в начальный период до 7 сут их упрочнения. Прочность образцов в 7 сут возрасте при изгибе и сжатии в среднем составляет 65...75% от соответствующих марочных значений в 28 сут возрасте, а к 360 возрасту прирост их прочности составляет 120...130% их марочного значения. В это же время прочность смешанного цемента при расходах ОПФ 10...20% в 1,08...1,2 раза выше прочности цемента без добавки.



Рис. 3.2. Зависимость прочности образцов 1:3:0,4 от содержания ОПФ в составе обычного (а) и сульфатостойкого (б) цементов при их твердении в нормальных условиях в течение, сут:

1', 1 - 3; 2', 2 - 7; 3', 3 - 28; 4', 4 - 360. 1', 2', 3', 4' - при изгибе;

1, 2, 3, 4 - при сжатии.

Эффективность полученных смешанных цементов с добавкой ОПФ показана также при исследовании процессов твердения бетонов. В табл. 3.1 представлены результаты испытаний прочности образцов размерами 10x10x10 см бетона состава 1:1,51:2,57:0,4 (цемент:песок:щебень:вода).

Составы цемента и прочность бетона 1:1,51:2,57:0,4

Состав смешанного цемента, масс. %		Прочность бетона, МПа, через (сут)				
		при нормальном твердении			при ТВО	
Обычный цемент	ОПФ	3	7	28	после ТВО	28
100	-	18,0	25,0	33,7	22,7	31,7
90	10	16,6	23,1	35,5	23,1	32,6
85	15	16,0	21,3	36,9	23,4	33,2
80	20	15,2	22,6	37,5	22,1	32,7
75	25	13,3	20,2	33,0	20,5	30,5

Часть образцов твердела в нормальных условиях, другая часть была подвергнута тепловлажной обработке (ТВО) по режиму 4+2+6+3 ч при $80^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$. После ТВО эти образцы твердели в естественных условиях.

В 3 и 7 сут возрасте прочность бетона при нормальном твердении ниже прочности состава без добавки, что объясняется незначительным замедляемым эффектом ОПФ на скорость гидратации и начальной стадии твердения цементного камня в бетоне. Однако в 28 сут возрасте значение прочности образцов на смешанном цементе возрастает и при расходах ОПФ 10...20% превосходит значения прочности состава без добавки.

Тепловлажная обработка образцов увеличивает их прочность в начальные стадии твердения, после ТВО прочность бетона на смешанном цементе сравнима со значениями прочности образцов нормального твердения в 7 сут возрасте, но в 28 сут возрасте прочность бетона, подвергнутого ТВО, ниже прочности бетона нормального твердения, что обычно наблюдается также при исследовании бетонов на других составах цементов. Выяснение этого различия не входит в задачу данных исследований, поэтому здесь его не будем рассматривать.

Эффективность минеральной добавки в составе смешанных цементов при прочих постоянных условиях зависит от тонкости помола частиц добавки и их

равномерного смешивания с частицами цемента при приготовлении цементсодержащих композиций. С целью выяснения этих факторов проведены сравнительные эксперименты по исследованию кинетики твердения бетона состава 1:1,79:3,33:0,5 (цемент: песок:щебень:вода), где минеральная добавка введена в состав смешанного цемента двумя способами:

1) отдельно измельченную добавку смешивали с обычным цементом при приготовлении бетонной смеси;

2) ОПФ в неизмельченном виде дозировали в состав цемента в соответствующих количествах и приготовили смешанный цемент совместным их помолом.

На рис. 3.3 приведены кинетические зависимости прочности бетона от состава цемента и времени твердения образцов.

Как видно, для возрастания прочности бетона в общем и в начальный период твердения цементного камня совместный помол цемента с ОПФ более эффективен: прирост прочности бетона на смешанном цементе значительный и происходит в более раннем возрасте.

Этому способствовали лучшая гомогенизация частиц смешанного цемента, улучшение их гранулометрического состава и дополнительная активация зерен цемента, которые достигаются при совместном помоле, однако при этом возрастают эксплуатационные расходы смешанного цемента, поэтому этот метод целесообразно осуществить на цементном заводе совместным помолом клинкера, гипса и ОПФ с определенным содержанием минеральной добавки в составе смешанного цемента.

Эффективность применения ОПФ в качестве минеральной добавки цемента показана также при исследовании промышленных бетонов марок 200 и 300 с заменой 20% цемента их состава на молотую добавку. Сравнение результатов испытаний свойств образцов бетона размерами 15x15x15 см дано в табл. 3.2.

Как видно из данных табл. 3.2 прочность бетона с добавкой выше прочности бетона без нее.

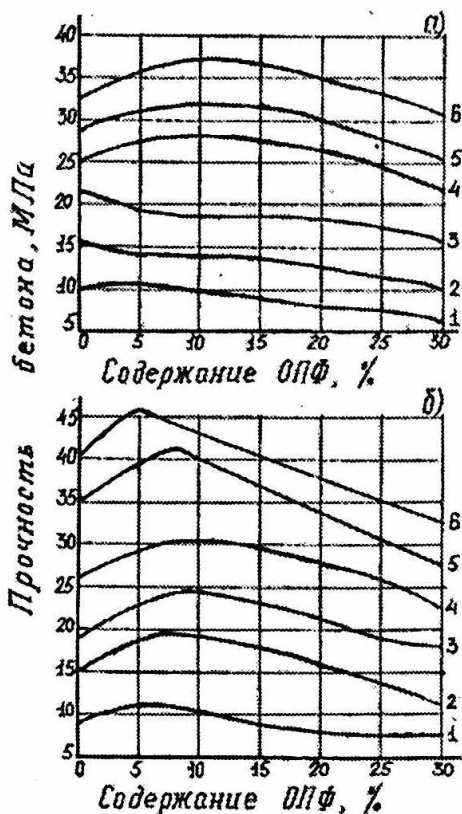


Рис. 3.3. Зависимость прочности образцов 1:1,79:3,33:0,5 от содержания минеральной добавки в составе обычного цемента при раздельном (а) и совместном с цементом (б) помоле ОПФ при твердении образцов в нормальных условиях через, сут: 1-3; 2-7; 3-14; 4-28; 5-90; 6-180.

Таким образом, минеральная добавка из ОПФ в оптимальных дозировках до 20% не только способствуют повышению прочности бетона, но и снижает удельный расход цемента в бетоне на количество добавки.

Составы и свойства промышленных бетонов

Марка бетона	Расходы компонентов на 1 м ³ бетонной смеси, кг					Прочность бетона (МПа) через сут	
	цемент	щебень	песок	молотая добавка	вода	14	28
200	308	1060	867	-	165	17,8	22,1
200	246	1060	867	62	165	17,4	24,3
300	465	1055	675	-	205	17,9	27,3
300	372	1055	675	93	205	25,7	31,6

Незначительно замедляющий эффект ОПФ, проявляющийся в начальные стадии твердения цемента, устраняется в поздние сроки. К 90 и более сут твердения прочность бетона с добавкой в оптимальных количествах превосходит значения прочности бетона без добавки.

Снижение клинкероёмкости цементов можно достичь и при введении в их состав минеральной добавки из молотого керамзита. Надо отметить, что керамзит является продуктом обжига глинистых веществ.

Известно применение других веществ, образующихся при обжиге глины, т.е. глинистов, горелых пород, глиежей и т.п. [18], в качестве минеральных добавок цементов. Глиниты – это обожженные глинистые материалы, полученные при температурах 600-800°C. Горелые породы – это обожженные глины, которые остались после самовозгорания терриконов, а глиежи – обожженные глинистые породы, образовавшиеся при возгорании угольных пластов.

Из названных веществ наиболее широко применяемыми являются глиежи, огромные запасы которых имеются в Узбекистане.

Активной составляющей в глиеже является метакаолинит $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. При использовании добавки в составе цементов метакаолинит вступает в реакцию с $Ca(OH)_2$, который образуется при гидратации клинкерных минералов, образуя гидрогеленит $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 8H_2O$ и гидросиликат кальция типа

$(0,8-1,5)\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot (0,5-2,5)\text{H}_2\text{O}$.

Состав керамзита также образует обожженные глинистые вещества. Их активность зависит от температуры обжига. Как отметили, при 600-800°C образуется метакраинит, который является активным, однако при повышении температуры обжига глины происходит перестройка метакраинита с образованием муллита $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и кристобалита SiO_2 , которые являются малоактивными. Тем не менее, применение обожженных глинистых материалов должно увеличить прочность цементсодержащих материалов.

Молотую добавку с керамзита получали помолом керамзитового песка до размера частиц цемента (0,08 мм) в шаровой мельнице. Ее использовали при исследованиях в составе тяжелых и легких бетонов.

В табл. 3.3 приведены результаты исследования тяжелого бетона М 300 состава 1:1,51:2,57:0,4 при расходе смешанного цемента 475 кг/м³.

Минеральная добавка из керамзита в количествах до 20% оказывает эффективное влияние на возрастание прочности бетона, при увеличении расхода добавки больше 20% прочность бетона снижается по отношению к значению прочности бетона без добавки.

Таблица 3.3

Состав смешанного цемента и прочность бетона

№ п/п	Состав вяжущего, масс. %		Прочность бетона, МПа, при			
			ТВО		нормальном твердении	
	Цемент	Молотый керамзит	после ТВО	28 сут	3 сут	28 сут
1.	100	-	23,3	32,6	22,4	33,3
2.	90	10	26,0	36,0	25,5	33,8
3.	85	15	23,8	33,5	24,3	33,9
4.	80	20	23,0	32,9	20,0	33,8
5.	75	25	22,0	29,0	18,4	28,5

Исследование составов бетона в промышленных условиях для составов табл. 3.2 также подтверждает положительное влияние керамзитовой добавки на увеличение прочности цементосодержащих материалов. Например, если для бетона М 300 прочность для образцов на цементе через 28 сут всего 27,3 МПа (см. табл. 3.2), то при замене 15% цемента на керамзитовую добавку прочность образцов возрастает до 31,1 МПа, т.е. на 14,1%. Кроме того, для бетонов с молотой добавкой из керамзита прочность в ранние сроки значительно больше, чем для бетона без добавки, она составляет 84...96% марочного показателя. Этот эффект позволяет снизить затраты на ускорение начальной скорости набора прочности, например, на тепловлажную обработку железобетонных изделий.

В табл. 3.4. приведены результаты исследования легких бетонов с молотой керамзитовой добавкой. В качестве заполнителя применяли керамзитовый гравий и гранитный тяжелый песок.

Таблица 3.4

Состав легких бетонов и их прочность

Марка бетона	Расход компонентов (кг) на 1 м ³ бетонной смеси					Прочность (МПа) через сут	
	Цемент	Керамзит	Песок	Добавка	Вода	14	28
50	200	600	370	-	170	4,4	4,9
50	170	600	370	30	170	5,1	5,9
100	259	590	430	-	190	8,7	11,5
100	220	590	430	39	190	10,9	12,0
150	303	610	440	-	200	11,0	14,6
150	257	610	440	46	200	12,4	16,1

Во всех составах с добавками прочность образцов выше планируемой марки бетона при одновременном снижении расхода цемента на 15%.

Таким образом, вышеприведенные результаты экспериментальных исследований показывают эффективность использования отходов производства флюорита и молотого керамзита в качестве минеральных добавок для увеличе-

ния прочности цементирующих материалов и снижения расхода цемента в них. При этом оптимальная дозировка каждой добавки составляет 15...20% массы цемента.

Представляет интерес определение влияния добавок на свойства цементирующих материалов при их совместном использовании.

При комплексном применении добавок их готовят двумя или даже тремя способами: раздельное приготовление молотых добавок; совместный помол для получения комплексной добавки и совместный помол дозированных минеральных веществ с цементом для получения вяжущего.

Нами использованы способы совместного помола цемента, отхода обогащения руд флюоритового производства и керамзитового песка и раздельного приготовления добавок и их смешение с цементом в процессе приготовления бетонной смеси.

Вяжущее с молотыми добавками испытывали в составе тяжелого бетона М300 состава 1:1,51:2,57 при $B/V_1=0,4$ и удельном расходе вяжущего $B_1=475$ кг/м³. Образцы бетона после формовки твердели в нормальных условиях, часть из них подверглась ТВО, их испытывали через 3; 7 и 28 сут твердения. В табл. 3.5 приведены составы вяжущего с молотыми добавками и свойства бетона при совместном способе помола молотых добавок с цементом.

Как видно из сравнения данных табл. 3.5 в примерах составов 1-4 прочность бетона через 28 сут больше прочности бетона на цементе без минеральных добавок, прирост прочности бетона этих составов составляет 5...26,3%, причем в этих составах расход цемента снижен на 10...30%, т.е. на 45,7...142,5 кг на 1 м³ бетона. В составах 5 и 6, хотя прочность бетона ниже прочности бетона на цементе, но, во-первых, в этих составах образуется бетон марки 300, во-вторых расход цемента снижается на 33%, т.е. на 159 кг на 1 м³ бетонной смеси.

При раздельном способе приготовления добавок их эффективность несколько ниже, то есть уже при содержании добавок 25% прочность бетона существенно не отличается от прочности бетона на цементе без минеральных добавок (составы 5 и 6 табл. 3.6).

Таблица 3.5

**Состав вяжущего и свойства бетона
при совместном помоле добавок с цементом**

Состав вяжущего и свойства бетона	Примеры состава вяжущего						Контрольный состав вяжущего
	1	2	3	4	5	6	
Состав вяжущего, масс. %:							
Цемент	90	80	73,3	70	66,7	66,7	100
Молотый керамзит	5	10	13,3	13,3	25,0	8,3	—
Молотый отход обогащения руд флюоритового производства	5	10	13,4	16,7	8,3	25,0	—
Прочность бетона при нормальном твердении, МПа:							
3 сут	20,2	20,7	21,7	19,2	19,6	18,3	19,7
7 сут	31,7	32,1	30,0	27,2	24,5	23,7	30,5
28 сут	44,2	43,5	41,5	36,7	32,7	27,4	35,0

Таблица 3.6

**Состав вяжущего и свойства бетона
при раздельном способе помола минеральных добавок**

Состав вяжущего и свойства бетона	Примеры состава вяжущего						Контрольный состав вяжущего
	1	2	3	4	5	6	
Состав вяжущего, масс. %							
Цемент	90	85	80	80	75	75	100
Молотый керамзит	5	10	5	15	15	5	—
Молотый отход обогащения руд флюоритового производства	5	5	15	5	10	20	—
Прочность бетона (МПа) при тепловлажном твердении:							
после ТВО	24,5	28,0	26,4	26,0	26,5	20,0	24,5
через 28 сут	33	33,2	34,5	36,0	31,4	27,8	31,6
Прочность бетона при нормальном твердении (МПа) через:							
3 сут	21	19,5	19,2	19,8	18,2	16,5	22,0
28 сут	38	35,5	34,2	34,7	32,2	29,0	32,3

Такое отличие объясняется тем, что при совместном помоле добавок с цементом происходит лучшая гомогенизация частиц вяжущего и дополнительная активизация частиц цемента, при этом активность вяжущего возрастает и, следовательно, есть результат – это возрастание прочности бетона. Однако надо учитывать, что при совместном помоле минеральных добавок и цемента резко возрастает количество подвергаемых помолу твердых материалов, а это приводит к увеличению стоимости процесса приготовления вяжущего с минеральными добавками.

Таким образом, при совместном использовании молотых минеральных добавок из отходов керамзита и обогащении руд флюоритового производства возможно снижение расхода цемента до 25÷30% без ущерба в снижении качества бетона. При оптимальной дозировке добавок прочность бетона существенно возрастает по сравнению с прочностью бетона на цементе без минеральных добавок.

3.1.2. Влияние минеральных добавок на свойства строительного гипса

В составе гипсовых вяжущих обычно минеральная добавка вводится с целью увеличения прочности и плотности изделия. В отличие от цемента гипсовые изделия применяются в основном для внутренних сооружений здания, они находятся в благоприятных условиях эксплуатации и не подвергаются коррозии. Имея небольшую прочность гипсовые материалы также нуждаются в повышении их прочности и долговечности, что можно достичь введением добавки.

Кроме того, для изготовления многих строительных изделий, например покрытия полов здания, обычно применяют гипсовые вяжущие марок Г-6, Г-7 и выше. Производство таких высокопрочных марок гипса в Таджикистане отсутствует. Поэтому наиболее правильным техническим решением является модифицирование гипса добавками, которые не только увеличивают прочность изделия, но и снижают расход гипса в этом изделии.

Размер частиц минеральной добавки, вводимой в состав гипса, до 0,2 мм, что соответствует размерам частиц гипсовых вяжущих. Прочность гипса опре

делена на образцах 4х4х16 см.

При использовании ОПФ в качестве минеральной добавки гипсовых вяжущих водопотребность или нормальная густота гипса уменьшается, при расходах добавки до 10÷15% увеличивается прочность гипсобетона на 18÷24%, при этом возрастает также плотность гипсового камня. При дальнейшем увеличении содержания добавки больше 15% происходит снижение прочности гипсового камня. Поэтому, использование ОПФ в качестве минеральной добавки в количестве 10÷15% требует проведения технико-экономических расчетов для определения эффективности таких дозировок.

В таблице 3.7 представлены результаты изучения свойств гипсовых вяжущих с минеральной добавкой из керамзита.

Таблица 3.7

Состав и свойства гипсовых вяжущих
с керамзитовой добавкой

Состав вяжущего, масс. %		Нормаль- ная густо- та, %	Сроки схватывания, мин		Прочность, МПа			
					Через 2 ч		После сушки	
Гипс	Керамзит		Начало	Конец	R _ю	R _{сж}	R _ю	R _{сж}
100	-	60	16	24	1,63	2,6	3,25	8,1
95	5	60	14	20	1,94	3,34	3,5	8,28
90	10	58	13	20	1,75	3,64	3,6	9,0
85	15	57,7	10	20	1,85	3,60	3,5	8,0
80	20	55	7	13	1,75	2,44	3,4	6,0
75	25	54,6	5	11	1,58	2,44	3,2	5,4

Введение керамзитовой добавки уменьшает водопотребность и сроки схватывания гипсового вяжущего, сокращение времени схватывания при расходе добавки происходит в 2÷3 раза.

Прочность гипсобетона с возрастанием содержания добавки сначала увеличивается, затем снижается. Отмечается, что для высушенных образцов тенденция снижения прочности при расходе добавки более 20% выражена более заметно, чем для невысушенных. Причиной этого по нашему мнению, является значительное уменьшение водопотребности гипсового теста с добавкой, что

способствует получению подвижных смесей, но при этом количество воды становится недостаточным для полной гидратации частиц гипса. Этому также способствует испарение воды при сушке образцов.

На рис. 3.4 приведены зависимости изменения плотности и прочности гипсобетона от содержания керамзитовой добавки, полученные при постоянном водогипсовом отношении $B/\Gamma=0,55$. Возрастание прочности гипсобетона при более широком содержании добавки, особенно для высушенных образцов, свидетельствует о вышесказанном влиянии воды на гидратацию гипса. Максимальное возрастание прочности гипсобетона при сжатии после расформировки образцов - $31,3 \div 50\%$, а для высушенных образцов достигает до 115% .

При использовании молотого керамзита в составе гипсобетона происходит ускорение схватывания гипса, которое также ускоряет скорость твердения гипсового камня. Причиной этого является то, что частицы молотого керамзита при затворении смеси водой впитывают некоторую часть воды и сразу снижают водогипсовое отношение, т.е. уменьшают количество воды в реагирующей смеси гипса и воды. Образуется насыщенный раствор гипсового теста, который быстро схватывается, ускоряя схватывание гипсо-керамзитовой смеси.

При этом частицы молотого керамзита играют роль "аккумулятора" воды, и поглощенная ими вода обратно подсасывается гидратированными частицами гипса, ускоряя образование гидратной формы гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, который уплотняясь, обеспечивает прочность гипсового камня. В результате гипсо-керамзитовая смесь быстро схватывается и приобретает высокую прочность. Кроме того, на возрастание прочности гипсобетона влияет наполняющий роль частиц керамзита, который уплотняет структуру гипсового камня, что заметно по возрастанию средней плотности образцов при увеличении количества молотого керамзита в составе вяжущего.

Результаты исследования гипсо-керамзитовых смесей показывают, что такие смеси не только являются высокопрочными, но и очень эффективными по расходу вяжущего материала, ведь происходит сокращение расхода гипса. Кроме того, применением молотого керамзита в составе строительного гипса

можно приготовить смешанное вяжущее более высокой прочности, чем исходная марка гипса и на основе низкопрочных видов строительного гипса производить высокопрочные гипсобетонные изделия.

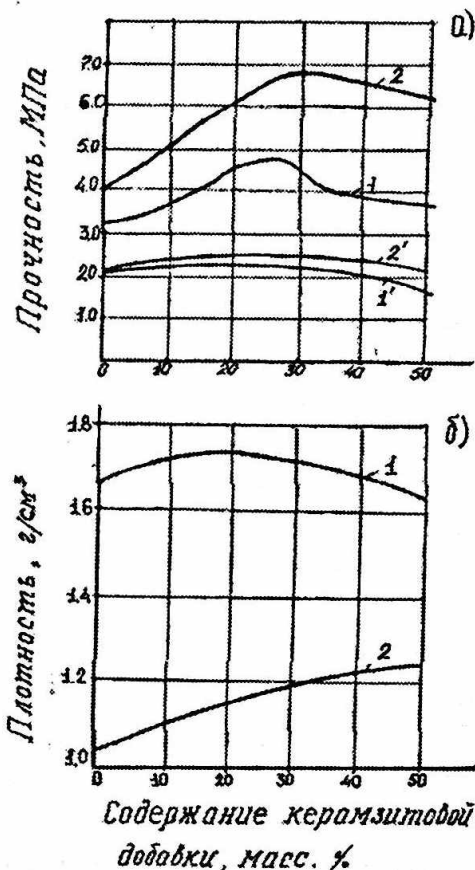


Рис. 3.4. Зависимость прочности (а) и плотности (б) гипсового вяжущего от содержания молотого керамзита:

а) 1', 2' - при изгибе; 1, 2 - при сжатии;

а, б) 1, 1' - через 2 ч; 2, 2' - после сушки.

Приведенные данные свидетельствуют, что минеральные добавки из ОПФ и керамзита способны улучшить качества минеральных вяжущих веществ. Это объясняется в первую очередь тем, что они способны уплотнять структуру сформировавшегося цементного или гипсового камня, что приводит к повышению прочности.

3.2. Влияние минерально-химических добавок на свойства цемента и гипса

Обычно, если минеральную добавку применяют для повышения прочности и других технических свойств цемента и гипсосодержащих материалов, то химическую добавку – для улучшения их технологических свойств, таких как повышение степени пластификации, регулирование процессов схватывания и структурообразования вяжущих материалов и т.д. При совместном применении химических и минеральных добавок можно одновременно улучшить технологические и технические свойства вяжущих и материалов на их основе, хотя добавки могут оказать неадекватные действия.

В работах [102, 103] разработаны химические добавки – декстрин и щелочной экстракт стеблей хлопчатника (ЩЭСХ) для регулирования свойств цемента. Ниже приведены результаты совместного влияния декстрина и ЩЭСХ с минеральными добавками ОПФ и молотого керамзита на свойства цемента и гипса.

По своему основному эффекту декстрин оказывает пластифицирующее влияние на свойства цемента, благодаря чему появится возможность водопотребность цемента увеличить прочность цементсодержащего материала. В то же время ЩЭСХ не оказывает существенного влияния на водопотребность цемента но является упрочняющей добавкой.

Проведенные опыты показали, что введение декстрина в количествах до $0,08 \div 0,1\%$ от массы цемента снижает водопотребность цемента без добавки в среднем до $7 \div 8\%$. Такое свойство химической добавки благоприятно влияет и на снижение водопотребности цемента с минеральной добавкой из ОПФ и молотого керамзита, т.к. компенсирует некоторое увеличение нормальной густоты теста при введении минеральных добавок.

В табл. 3.8 приведены результаты изучения водопотребности цементов при одновременном введении в их состав минерально-химических добавок.

Таблица 3.8

Влияние добавок на водопотребность цемента

Состав вяжущего, масс. %		Молотый керамзит	Содержание химической добавки, %					
			Декстрин			ЩЭСХ		
Цемент	ОПФ		0,01	0,03	0,05	0,05	0,1	0,15
100	-	-	24,8	24,2	23,5	24,8	24,7	24,6
90	10	-	26,2	26,1	25,3	26,3	26,2	26,0
85	15	-	27,3	26,6		27,2	27,1	26,8
80	20	-	27,6	26,8	26,5	27,4	27,2	27,3
90	-	10	26,1	25,9	25,1	26,0	25,9	25,7
85	-	15	26,9	26,2	25,8	26,9	26,7	26,5
80	-	20	27,0	26,4	26,1	27,1	26,9	27,0

Данные табл. 3.8 свидетельствуют, что совместное применение декстрина с ОПФ и молотого керамзита более эффективно, чем при использовании ЩЭСХ для снижения нормальной густоты цементного теста. Чем больше содержание химической добавки и чем меньше содержание минеральных добавок, тем ближе водопотребность вяжущего с добавками к водопотребности цемента без добавки. Закономерность снижения водопотребности цементов с комплексными добавками позволяет выбрать оптимальное содержание добавок для получения состава вяжущего с заданной нормальной густотой.

Изменение нормальной густоты цементного теста при введении химических добавок приводит к возрастанию подвижности растворной или бетонной смеси.

Например, подвижность бетонной смеси состава 1:1,51:2,57:0,4 (вяжущее: песок: щебень: вода), содержащей 15% молотого керамзита, по осадке стандартного конуса ОК=0 см, а при добавлении декстрина в количестве 0,05% возрастает до 6÷7см, подвижность аналогичной смеси с добавкой 0,3% ЩЭСХ несколько ниже.

На рис. 3.5 и рис. 3.6 показана кинетика твердения бетонных образцов

вышеуказанного состава в зависимости от содержания добавок.

Как видно из рис. 3.5 для всех составов вяжущих при расходах ЩЭСХ $0,05 \div 0,15\%$ прочность бетона больше прочности бетона без химической добавки. Можно отметить, что при совместном введении ЩЭСХ с ОПФ значение прочности бетона сравнительно выше, чем при использовании ЩЭСХ с молотым керамзитом. Разумеется, что это зависит от влияния химических и минеральных составов добавок на скорость гидратации и структурообразование цементных минералов.

Аналогичный характер влияния добавок на прочность бетона обнаружен и при использовании декстрина (см. рис. 3.6).

На рис 3.7-3.9 приведены рентгенограммы цементного камня после 28 сут твердения. Фазовый анализ показывает, что химические добавки в составе смешанных цементов с минеральными добавками способствуют ускорению гидратации цемента. В цементном камне с минерально-химическими добавками негидратированные алюминатсодержащие клинкерные минералы (C_3A и C_4AF) отсутствуют, на рентгенограммах некоторых составов наблюдаются линии слабой и средней интенсивности C_2S и очень слабой интенсивности C_3S .

На рентгенограммах цементного камня, содержащего минеральную добавку и декстрин, эттрингит $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot (31-32)H_2O$ отсутствует, в то же время появляется моногидросульфоалюминат кальция $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$. В составах, содержащих ЩЭСХ, наблюдается присутствие эттрингита.

На рентгенограммах обнаружено присутствие тоберморита, а также $2CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ и в некоторых составах карбо- и сульфоалюмосиликатов кальция $3Ca(Al_2Si_2O_8) \cdot CaSO_4$, (CO_3) и гидроалюмосиликатов типа $Ca_2Al_2(OH)_6 \cdot (SiO_4) \cdot 5H_2O$.

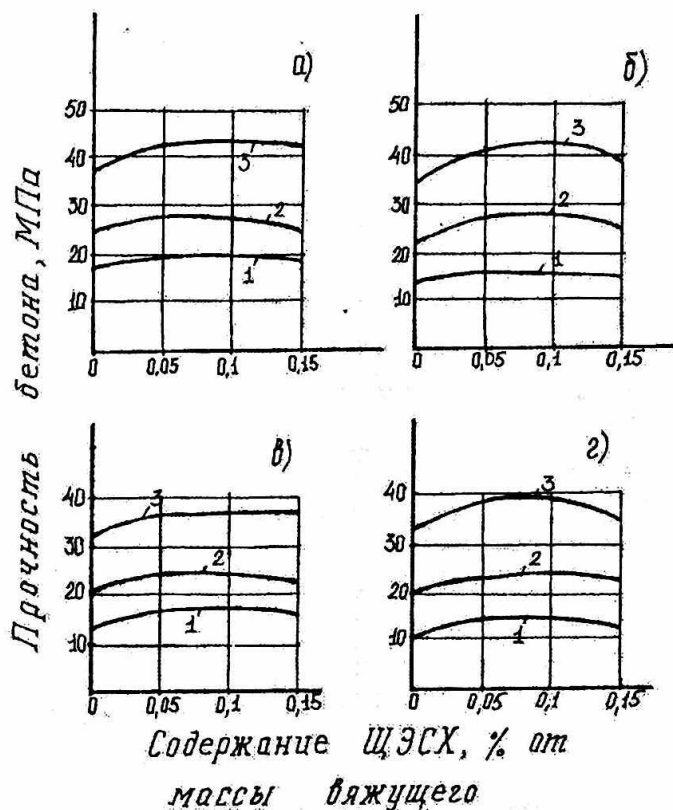


Рис. 3.5. Кинетика твердения бетонной смеси 1:1,51:2,57:0,4 в нормальных условиях для вяжущего (цемент:минеральная добавка), масс. %: а) 90:10 и б) 80:20 (ОПФ); в) 90:10 и г) 80:20 (молотый керамзит) через, сут: 1 - 3, 2 - 7 и 3 - 28.

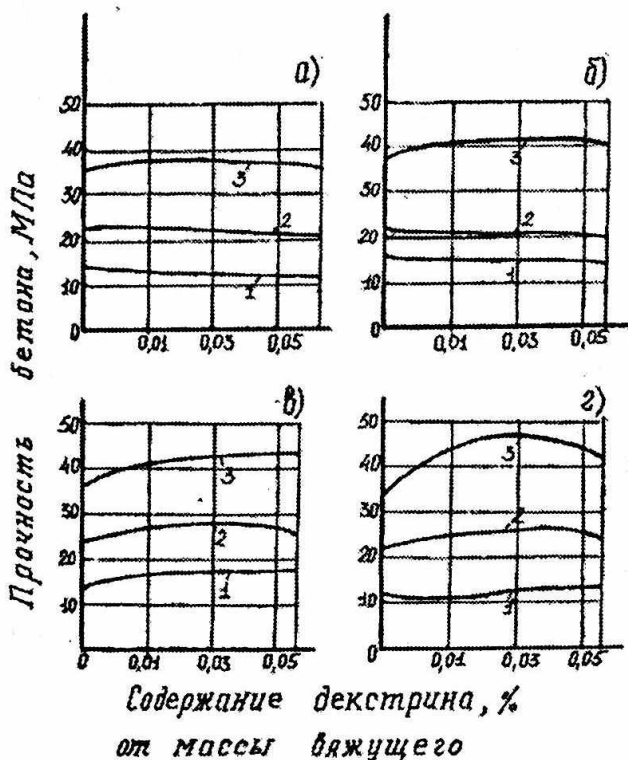


Рис. 3.6. Кинетика твердения бетонной смеси 1:1,51:2,57:0,4 в нормальных условиях для вяжущего (цемент:минеральная добавка), масс. %: а) 90:10 и б) 80:20 (ОПФ); в) 90:10 и г) 75:25 (молотый керамзит) через, сут: 1 - 3, 2 - 7 и 3 - 28.

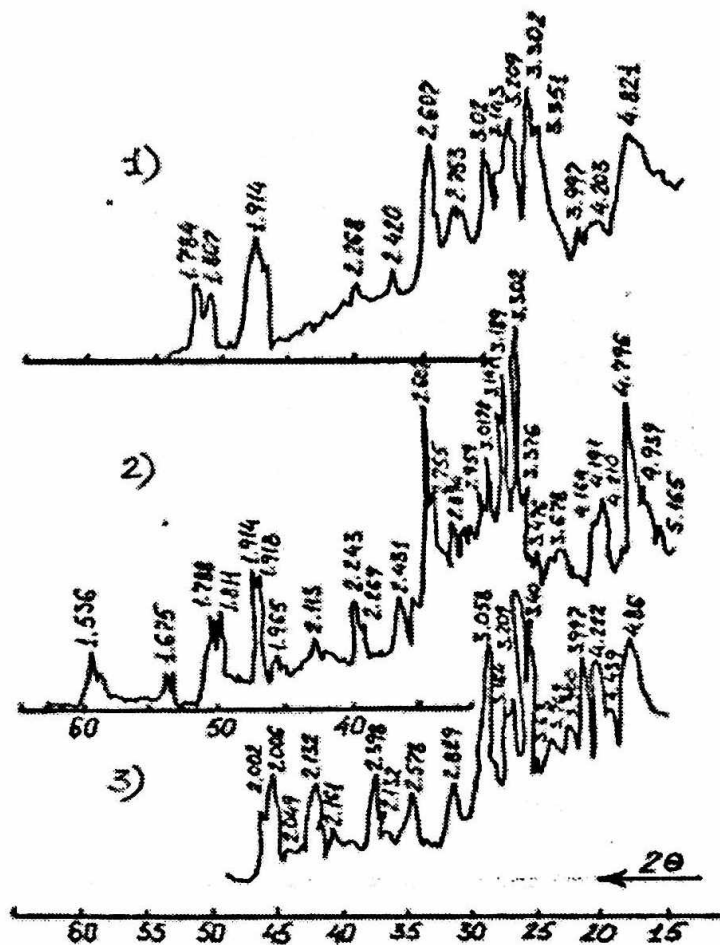


Рис. 3.7. Рентгенограммы цементного камня для вяжущих с минеральными добавками:

1 – цемент без добавки; 2 – цемент:ОПФ = 80:20,

3 – цемент – молотый керамзит = 80:20.

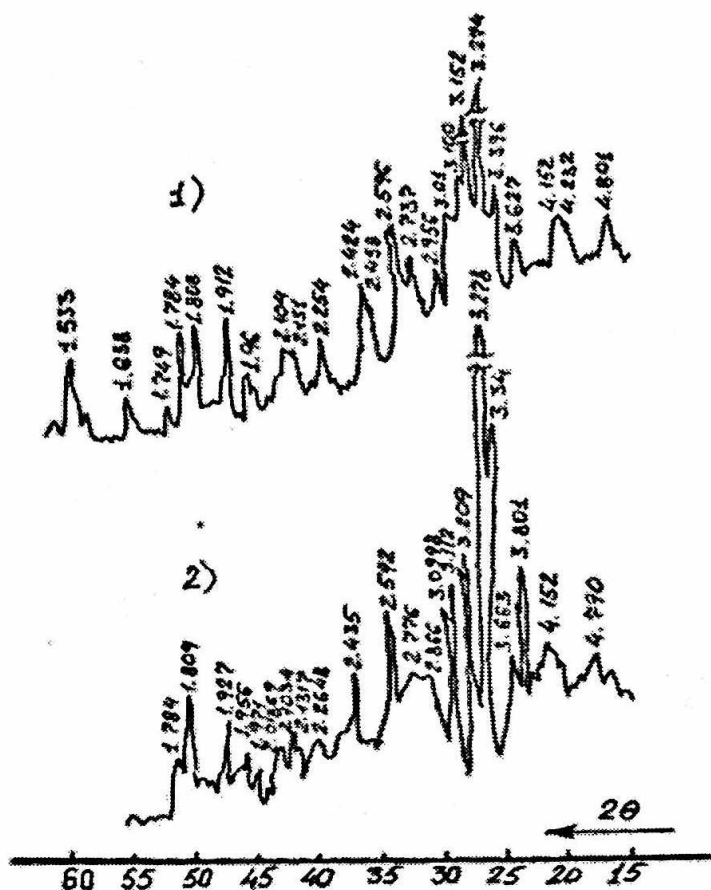


Рис. 3.8. Рентгенограммы цементного камня с минерально-химическими добавками (цемент: ОПФ: декстрин), масс. %: 1 - 90:10:0,05; 2 - 80:20:0,01.

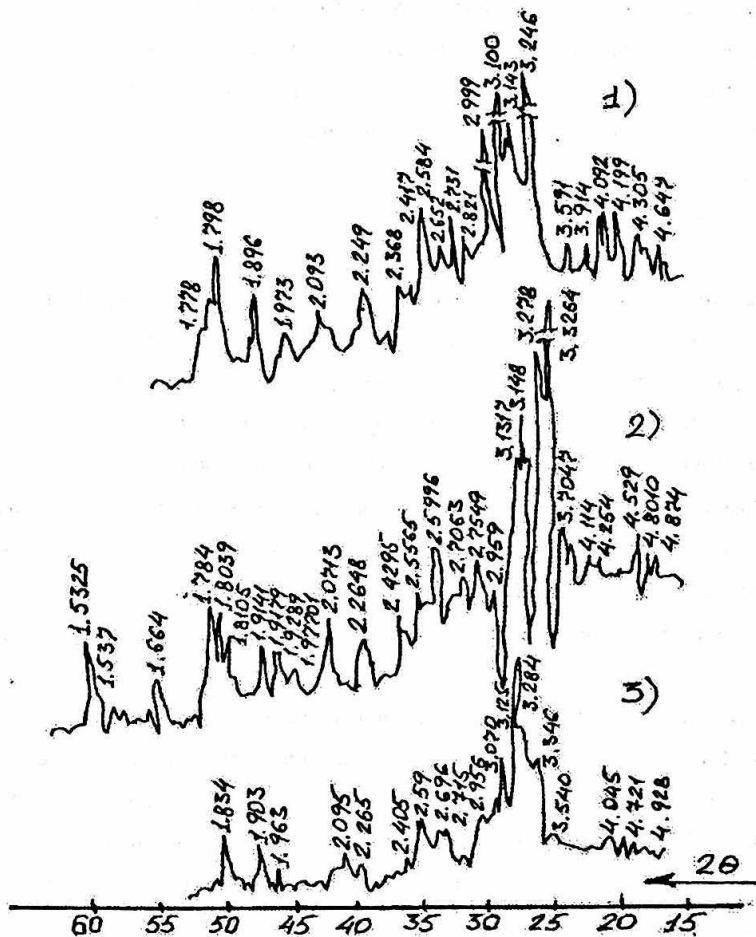


Рис. 3.9. Рентгенограммы цементного камня с минерально-химическими добавками (цемент: керамзит: ЩЭСХ),
масс. %: 1 – 80:20:0,3; 2 – 80:20:0,1; 3 – 90:10:0,2

Таким образом, совместное применение химико-минеральных добавок способствует не только повышению прочности цементосодержащих материалов и расширению диапазона оптимального количества минеральной добавки до 25%, но и снижению удельного расхода цемента в бетоне до 20...25%, что существенно повысит эффективность применения цементсо-держащих материалов в строительстве.

Эффективность влияния декстрина на свойства вяжущих доказана не только при использовании в составе цемента, но и при введении его в состав гипса, в том числе и с другими химическими добавками. Наши разработки [113] показали, что гипсовая композиция для изготовления строительных изделий, изготовленных на основе гипса марки Г-4, при введении декстрина всего в количествах 0,01...0,1% в сочетании с суперпластификатором С-3 и нитратом натрия (NaNO_3) имеет более повышенную прочность, чем гипс ее основы.

Кроме того, данная композиция при постоянном водогипсовом отношении (В/Г) имеет высокую степень пластификации и значительно меньшее время сушки для достижения значений прочности в высушенном виде. В табл. 3.9 приведено сравнение составов и свойств данной композиции со свойствами гипса.

Как видно из данных табл. 3.9 при нормальной густоте строительного гипса 58% подвижность предлагаемой композиции возрастает до 26-28 см, при этом прочность гипсобетона с данной степенью пластификации 9,8-10,7 МПа на 58,1...72,6% больше значения прочности контрольного вяжущего.

При получении равноподвижных смесей с диаметром лепешки 18 см прочность предлагаемой композиции существенно возрастает, это возрастание по сравнению с прочностью вяжущего контрольного состава – 95,2...119,4%. Гипсобетон на предлагаемой композиции при сушке быстрее достигает постоянную массу, т.е. для его твердения требуется меньше времени. Сокращение времени достижения постоянной массы составляет 4,0-5,0 ч. по сравнению со временем сушки гипсобетона на контрольном составе вяжущего (строительного гипса).

Сравнение составов и свойств гипсовых композиций

Состав и свойства композиций	Примеры предполагаемой композиции							Контрольный пример
	1	2	3	4	5	6	7	
<u>Состав композиции, мас. %:</u>								
Гипсовое вяжущее	99,29	99,02	99,12	99,0	98,9	98,63	98,57	100
Суперпластификатор С-3	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,4	0,4	-
Декстрин	0,01	0,03	0,05	0,10	0,05	0,07	0,03	-
Нитрат натрия	0,5	0,75	0,5	0,60	0,75	0,9	1,0	-
<u>Свойства композиции:</u>								
Подвижность смеси при водовязущем отношении 0,58 см	26	26	27	28	29	28	28	18
Прочность на сжатие при постоянной массе, МПа	10,1	10,4	10,4	9,8	10,5	10,7	10,4	6,2
Прочность на сжатие равноподвижных смесей (диаметр лепешки 18 см), МПа	12,1	12,4	13,1	12,1	13,3	13,6	12,9	6,2
Время достижения постоянной массы гипсобетона при темп. сушки 75°C, ч	15,0	15,5	16,5	16,0	15,5	15,5	16,0	20,5

Предлагаемые гипсовые композиции при высокой степени пластификации имеют достаточно высокую прочность и небольшой срок достижения постоянной массы. Эти показатели позволяют использовать такие композиции для изготовления самонивелирующихся полов домов и зданий. Высокая степень пластификации гипсового теста позволяет подавать его насосом, тесто само выравнивается и образует гладкую ровную поверхность пола. Быстрая время

сушки и образования высокопрочного гипсобетона способствуют сокращению времени изготовления таких полов из низкопрочного строительного гипса. Эти факторы расширяют диапазон использования гипса в строительстве и повышают эффективность его производства.

3.3. Коррозионностойкость грунто-цементных смесей

Строительные изделия из цементного бетона обладают большим собственным весом, хрупкостью, относительно невысокой стойкостью в минерализованных грунтовых водах и др. Перспективными материалами, позволяющими заменить бетон, являются грунто-цементные смеси.

Исследования коррозионной стойкости грунто-цементных смесей к солям различного типа проводились многими исследователями [40, 48, 61, 68, 91]. Определено, что наиболее быстро действует на цементный камень из всех встречающихся в грунтовых водах солей сернокислый магний.

Нами были проведены опыты по изучению воздействия на грунто-цементные смеси наиболее часто встречающихся в природе концентраций растворов сернокислого магния – 3; 6 и 60 г/л. В исследованиях использован лёссовый грунт опытного участка «Ховарон» г. Душанбе. Данные о его гранулометрическом составе, физических показателях и солевом комплексе приведены в табл. 3.10, 3.11 и 3.12.

По гранулометрическому составу грунт следует отнести к пылеватым супесям (по В.В. Охотину, табл. 3.10).

Результаты анализов водной и солянокислой вытяжек показывают, что грунт слабо засолен. В качестве вяжущего использовался портландцемент марки М400 Душанбинского цементного завода. Опыты проводились на образцах из грунто-цементных смесей с 10-, 15- и 20%-ными дозировками портландцемента. Возраст испытываемых образцов – 7; 28; 90; 180; 270; 360 и 540 дней. Одновременно с ними испытывались образцы из цементного раствора (портландцемент + вольский песок).

Таблица 3.10

Гранулометрический состав

Грунт	Размеры фракций, мм							
	0.25	0.25- 0.10	0.10- 0.05	0.05- 0.01	0.01- 0.005	0.005- 0.001	< 0.001	Отмытые соли
	Содержание, %							
Лёссовая супесь	0.29	0.15	4.66	68.82	15.23	1.68	7.59	1.58

Таблица 3.11

Физические показатели

Удельный вес, г/см ³	Максимальная молекулярная влагоемкость, %	Влажность пределов пластичности, %		
		предел текучести	предел раскатывания	число пла- стичности
2,72	17 - 18	28	21	7

Таблица 3.12

Солевой комплекс

Водная вытяжка, %							Солянокислая вытяжка, %		
Плотный остаток	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na+K	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺
1,060	0,037	0,006	0,632	0,190	0,014	0,272	3,59	8,63	1,62

Динамика изменения временных сопротивлений сжатию образцов (рис. 1) показала, что образцы, изготовленные из смесей с 10%-ной дозировкой портландцемента в растворе с концентрацией 60 г/л сернокислого магния, оказались неустойчивыми (это подтвердили многократные опыты), а для остальных образцов, независимо от дозировок портландцемента и от содержания соли в растворе, имело место постепенное нарастание механической прочности во времени.

В то же время у образцов из цементного раствора выявлено постепенное снижение сопротивления сжатию в зависимости от содержания соли в растворе. Наиболее интенсивное изменение сопротивления сжатию наблюдается в воз-

расте от трех месяцев до одного года. Сравнивая показатели, видим, что динамика изменения сопротивления сжатию образцов, хранившихся в растворах соли сернокислого магния, аналогична образцам, хранившимся в воде.

Количественное изменение свойств смесей в растворах сернокислого магния приводится в табл. 3.13.

Прочность грунто-цементных смесей зависит от многих факторов [20, 40, 48]: дозировки цемента в смеси, времени, условий хранения, влажности, уплотнения и др.

В табл. 3.14 приведено влияние концентрации солевых растворов на механическую прочность образцов, которые хранились в пресной воде в течение одного года.

Многими исследователями [20, 48, 91] установлено, что интенсивность протекания коррозии в цементном камне (в составе бетона) зависит и от структуры смеси и тех напряжений, которые он испытывает при работе.

Все факторы, способствующие получению плотной и прочной грунто-цементной смеси (подбор оптимального состава смеси, тщательное перемешивание, максимальное уплотнение при оптимальной влажности и создание в последующем условий для нормального протекания процесса гидролиза и гидратации цемента), увеличивают стойкость к агрессивным воздействиям растворов солей. Как показали опыты, увеличение концентрации раствора приводит к уменьшению механической прочности грунто-цементной смеси независимо от концентрации растворов (рис. 3.10).

Таблица 3.13

Временное сопротивление сжатию образцов, МПа

Состав смеси	Возраст образцов, дни								
	28			180			540		
	Содержание соли в растворе, г/л								
	3	6	60	3	6	60	3	6	60
Лёссовый грунт + 10% портландцемент	6,1	5,2	5,0	9,9	8,7	8,0	10,8	9,6	9,0
Лёссовый грунт + 15% портландцемент (рис. 1)	7,2	6,5	6,0	11,2	10,7	10,2	12,0	11,8	11,4
Лёссовый грунт + 20% портландцемент (рис. 2)	6,7	6,1	5,7	7,7	7,3	6,9	9,9	9,4	8,5
Цементный раствор (портландцемент + вольский песок – 1:3) (рис. 1)	19,1	18,9	18,0	19,0	17,9	16,7	18,5	12,7	7,1

Таблица 3.14

Влияние концентрации солевых растворов на механическую прочность образцов, которые хранились в пресной воде в течение одного года

Дозировка портландцемента, %	Содержание соли в растворе, г/л		
	3	6	60
10	92	81	66
15	100	98	94
20	110	106	99

Так, при дозировке 10% портландцемента смесь в растворе с содержанием 60 г/л соли сернокислого магния разрушается, а при дозировке 15% портландцемента смеси оказались стойкими к разрушающим действиям соли сернокислого магния.

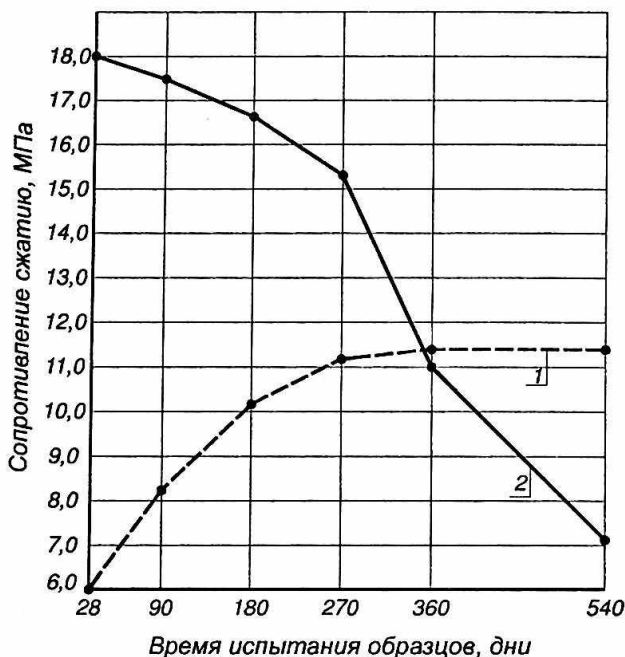


Рис. 3.10. Влияние раствора (60 г/л) сернокислого магния на кинетику изменения механической прочности опытных образцов. 1 – грунтоцементная смесь (портландцемент – 15%), 2 – цементный раствор.

Опыты показали, что при длительном хранении образцов из грунтоцементных смесей при дозировке 10% портландцемента (содержание соли в растворах 3; 6 и 60 г/л) наблюдалось нарастание механической прочности. Полученные нами результаты по изучению изменения поведения цементного раствора в растворах сернокислого магния показали, что механическая прочность во времени у образцов из цементного раствора с увеличением содержания соли в воде постепенно падала (рис. 3.11), и через полтора года ее значения (хранящихся в растворе 60 г/л) оказались ниже прочностей образцов из грунтоцементной смеси.

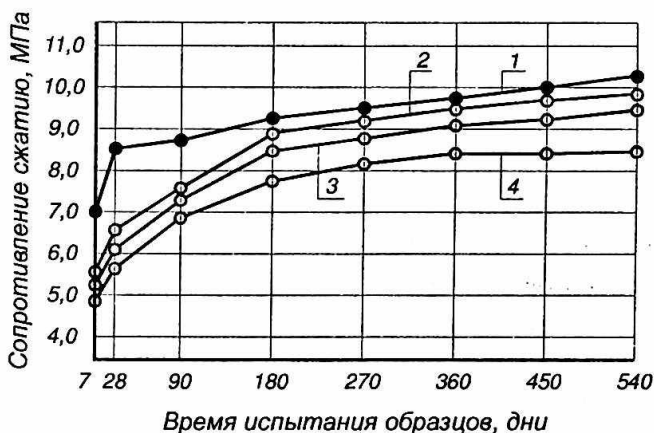


Рис. 3.11. Влияние растворов сернокислого магния на изменение механической прочности образцов из грунто-цементных смесей с добавкой портландцемента (20%). 1, 2, 3 и 4 — соответственно при содержании соли в растворе 0; 3; 6 и 60 г/л.

Причина стойкости грунто-цементной смеси к разрушающему действию сернокислого магния нами объясняется так: глинистые фракции лёссового грунта, обволакивая частицы цемента, препятствуют проникновению раствора сернокислого магния, а в цементном растворе, где частицы цемента обнажены, наблюдается обратное явление, т.е. легко происходит разрушение частиц цемента.

Исходя из вышеуказанного, можно сделать вывод: устойчивость грунто-цементных смесей на основе лёссовых грунтов в растворах соли сернокислого магния ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) зависит от концентрации раствора, срока хранения и дозировки портландцемента.

Образцы из грунто-цементной смеси с дозировками портландцемента 15% оказались более устойчивыми в агрессивной среде, чем образцы цементного раствора (вольский песок + портландцемент).

Коррозионностойкость цементных композиций со смешанными минерально-химическими добавками из отходов некоторых производств

4.1. Исследование коррозионностойкости цементосодержащих композиций с минерально-химическими добавками

При эксплуатации бетонных и других цементосодержащих изделий в агрессивных средах они чаще всего подвергаются влиянию мягких (дождевой или талевой) и минерализованных (грунтовых) вод, а также таких сильных агрессивных ионов, как Mg^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- , HCO_3^- и т.д. При влиянии этих агрессивных веществ и ионов протекают коррозия выщелачивания извести из структуры бетона и магнезиально-сульфатная коррозия цементного камня, которые являются наиболее сильными и разрушительными видами коррозии бетона. Исходя из этого, в наших исследованиях в качестве агрессивных сред приняты: дистиллированная вода, минерализованная вода, растворы 6%-ного MgSO_4 и 0,5н H_2SO_4 . Минерализованная вода характеризовалась содержанием ионов, мг-ион/л: HCO_3^- – 305; Ca^{2+} – 265,2; Mg^{2+} – 132,4; Cl^- – 1645; SO_4^{2-} – 1382; Na^+ – 1318,3 при суммарном их количестве 5098,3 мг-ион/л.

Минерально-химическую добавку в состав цементосодержащих композиций вводили следующим образом: часть цемента заменили на минеральную добавку, а химическую добавку вводили в состав полученного смешанного цемента, ее количество дозировали в зависимости от массы вяжущего.

Коррозионностойкость композиций изучали путем хранения образцов, твердевших 28 сут в нормальных условиях, в сосудах с агрессивными растворами в течении 360 сут с обновлением отработанного раствора через каждые 20 сут. Следует отметить, что применяемые вещества создают сильноагрессивную среду для изучения коррозионностойкости бетона.

За 360 сут нахождения образцов в этих средах при замене отработанных растворов на свежие через каждые 20 сут удельные расходы агрессивных веществ на 1г цемента состава вяжущего характеризуются данными табл. 4.1, откуда видно, что при замене 10-20% на минеральную добавку расход агрессив-

ного раствора возрастает в 1,1...1,26 раз, т.е. во столько раз увеличивается сила разрушительного влияния агрессивных ионов на цементный камень бетона с добавками, следовательно, образцы бетона с добавками в условиях возникновения коррозии цементного камня находятся в более жестких условиях, чем образцы без них.

Таблица 4.1

Удельные расходы агрессивных растворов на 1 г
цемента за 360 сут нахождения образцов в них, г/(л·г)

Состав вяжущего, масс. %		Соли минерализованной воды	6% MgSO_4	0,5н H_2SO_4
Цемент	Минеральная добавка			
100	—	0,086	1,02	1,24
900	10	0,096	1,14	1,38
85	15	0,101	1,20	1,47
80	20	0,108	1,276	1,55

На рис. 4.1 представлено сравнение зависимости прочности бетона, твердевшего в различных условиях 360 сут, от содержания ОПФ и ЩЭСХ в составе вяжущего. Как видно, наименьшую прочность во всех средах твердения имеет бетон на цементе без и с названными добавками при их отдельном использовании, с увеличением расхода ОПФ и ЩЭСХ, как при их раздельном, так и при совместном применении, возрастает прочность бетона и его стойкость в агрессивной среде. Необходимо отметить, что если при увеличении содержания ЩЭСХ с 0,05 до 0,2% от массы вяжущего, значение прочности бетона имеет тенденцию возрастания, но при этом при увеличении содержания ОПФ с 15 до 20% прочность образцов незначительно снижается практически во всех случаях. Следовательно, при использовании смешанных добавок нецелесообразно увеличение содержания ОПФ больше 20%.

Коррозионностойкость бетона в агрессивных средах оценена по значению коэффициента его стойкости, вычисленного как отношение прочности об-

разца, твердевшего в агрессивной среде, к прочности эквивалентного образца нормального твердения. В табл. 4.2. приведены значения коэффициента стойкости бетона в агрессивных средах в зависимости от расхода добавок.

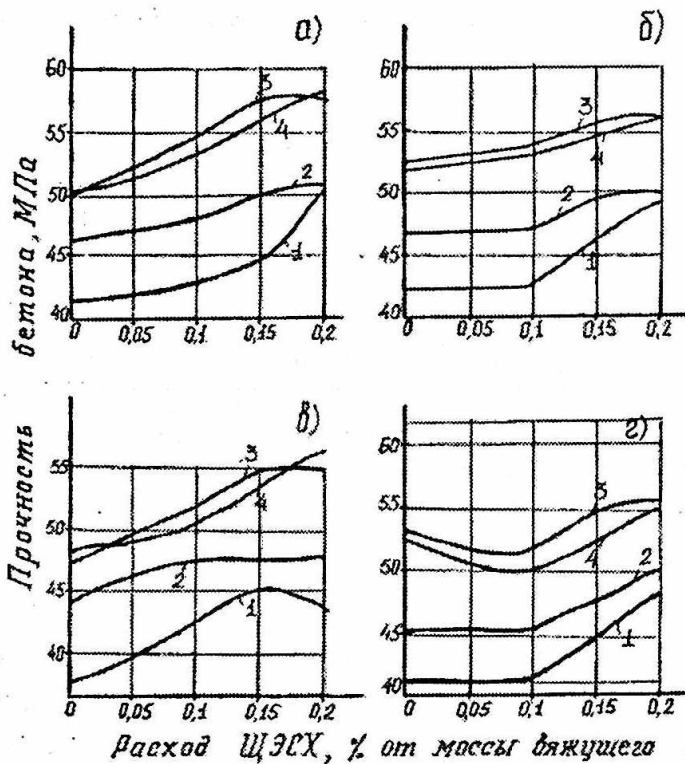


Рис. 4.1. Зависимость прочности бетона состава 1:1,51:2,57:0,4 от содержания добавок при твердении образцов 360 сут в нормальных условиях (а), дистиллированной (б) и минерализованной (в) воде, растворе 6% $MgSO_4$ (г) для вяжущего, масс. % (цемент : ОПФ): 1 – 100:0; 2 – 90:10; 3 – 85:15; 4 – 80:20.

Таблица 4.2

Коэффициент стойкости бетона

Состав вяжущего, масс. %		Расход ЦЭСХ, % от массы вяжущего	Агрессивная среда		
Цемент	ОПФ		Дистилли- рованная вода	Минерали- зованная вода	6% MgSO ₄
100	—	0,1	1	0,98	0,99
		0,15	1,05	1,0	1,01
		0,2	0,98	0,96	0,85
90	10	0,1	0,98	0,94	0,98
		0,15	1,0	0,96	0,94
		0,2	0,97	0,98	0,94
85	15	0,1	0,99	0,94	0,95
		0,15	0,97	0,96	0,95
		0,2	0,97	0,96	0,95
80	20	0,1	0,99	0,94	0,95
		0,15	0,97	0,92	0,98
		0,2	0,97	0,94	0,98

Из данных табл. 4.2. следует, что коэффициент стойкости бетона в дистиллированной воде изменяется в пределах 0,97...1,05, в минерализованной воде от 0,92 до 1,0, а в растворе 6% MgSO₄ от 0,85 до 1,01. Это говорит об упрочняющем влиянии минерально-химических добавок из ОПФ и ЦЭСХ на структуру бетона, что она становится непроницаемой для влияния агрессивных ионов. В этих средах коэффициент стойкости бетона больше 0,85, что свидетельствует об устойчивости образцов, хотя сила разрушительного влияния агрессивных ионов на бетоны, содержащие ОПФ и ЦЭСХ, была больше, чем на бетон без ОПФ.

Поскольку агрессивные растворы минерализованной воды и MgSO_4 не разрушили структуры бетонов с минерально-химическими добавками, то с целью сокращения объемов экспериментов, для некоторых составов вяжущих и композиций изучение коррозионностойкости проводили при длительном воздействии дистиллированной воды на них.

На рис. 4.2. приведены кинетические зависимости прочности и коэффициент стойкости бетона от содержания добавок при нахождении образцов в дистиллированной воде в течении 360 сут. С увеличением срока твердения цементного камня его прочность возрастает. Значение коэффициента стойкости образцов при разных содержаниях минерально-химических добавок не снижается ниже 0,94. При оптимальных количествах добавок коэффициент стойкости бетона увеличивается до 1,1. Возрастание прочности образцов с минерально-химическими добавками по сравнению с прочностью бетона без добавок при твердении 360 сут в воде при разных содержаниях добавок изменяется от 22 до 58%.

Увеличение прочности и коррозионностойкости бетона происходит благодаря повышению плотности и непроницаемости структуры цементного камня. При действии дистиллированной воды из состава образцов с минерально-химическими добавками меньше выделяется $\text{Ca}(\text{OH})_2$, чем из состава цементного камня без добавок и с добавкой какой-нибудь одной добавки.

В табл. 4.3 приведены данные по количеству выщелачиваемой извести за 360 сут нахождения образцов в дистиллированной воде.

Анализ данных табл. 4.3 показывает, что если из состава образца на цементе без добавок за 360 сут выделяется $55,8 \text{ мг/см}^2 \text{ Ca}(\text{OH})_2$, то введение и химических добавок, и минеральных добавок, как при их отдельном, так и при их совместном применении, приводит к резкому снижению количества выщелачиваемой извести. При этом скорость выделения $\text{Ca}(\text{OH})_2$ снижается до 4...4,5 раза.

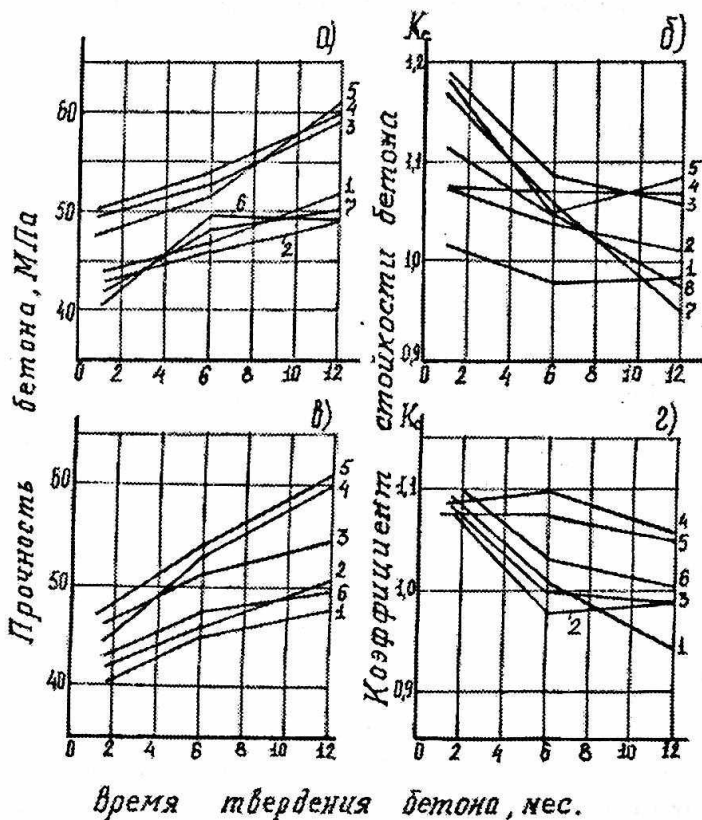


Рис. 4.2. Кинетика изменения прочности (а, в) и коэффициента стойкости (б, г) бетона состава 1:1,51:2,57:0,4 от содержания минерально-химических добавок и времени твердения образцов в дистиллированной воде при использовании вяжущего, масс. %:

а, б) - (цемент:ОПФ:декстрин): 1 - 90:10:0,025; 2 - 90:10:0,05; 3 - 85:15:0,025; 4 - 80:20:0,01; 5 - 80:20:0,05; 6 - 75:25:0,05;

в, г) - (цемент:керамзит:ЩЭСХ): 1 - 90:10:0,1; 2 - 90:10:0,2; 3 - 85:15:0,2; 4 - 80:20:0,1; 5 - 80:20:0,2; 6 - 75:25:0,1; 7 - 75:25:0,2.

**Составы цементсодержащих вяжущих и количество
выщелачиваемой извести**

Состав вяжущего, масс. %		Количество выщелачиваемой извести (мг/см ²) за 360 сут нахождения образцов в дистиллированной воде от содержания добавок, %							
		ОПФ	Керам зит	Дек- стри н	ЩЭ СХ	ОПФ	Ке- рам- зит	Дек- стр ин	ЩЭ СХ
Цемент	Мине- ральная добавка	—	0,01	0,025	0,05	—	0,1	0,15	0,2
100	—	55,8	31,0	23,4	20,9	55,8	34,7	32,7	35,7
90	10	35,5	26,7	16,7	15,7	36,7	27,3	29,6	28,1
85	15	31,7	24,1	21,5	14,7	32,1	23,4	24,5	24,7
80	20	26,9	18,7	18,1	12,7	30,7	20,3	20,1	18,2

Разрушение образцов цементсодержащих композиций происходит в растворе H_2SO_4 , хотя влияние агрессивных ионов проявляется меньше на образцах с добавками, чем на образцах без добавок. На рис. 4.3 приведены зависимости прочности и коэффициента стойкости образцов от времени твердения в агрессивной среде раствора 0,5 моль/л H_2SO_4 . Все образцы имеют тенденцию снижения прочности и стойкости с увеличением времени влияния агрессивных ионов, причем в перерыве 6 месяцев потери прочности и стойкости бетона сравнительно больше, чем в остальные 6 месяцев нахождения образцов в растворе кислоты.

При нахождении образцов в растворе H_2SO_4 происходит противоречивое изменение массы бетона. Определение массы образцов, находившихся в растворе H_2SO_4 , показывает, что после 30 сут происходят незначительные потери массы, затем в течении 60...90 сут масса образцов возрастает, при дальнейшем

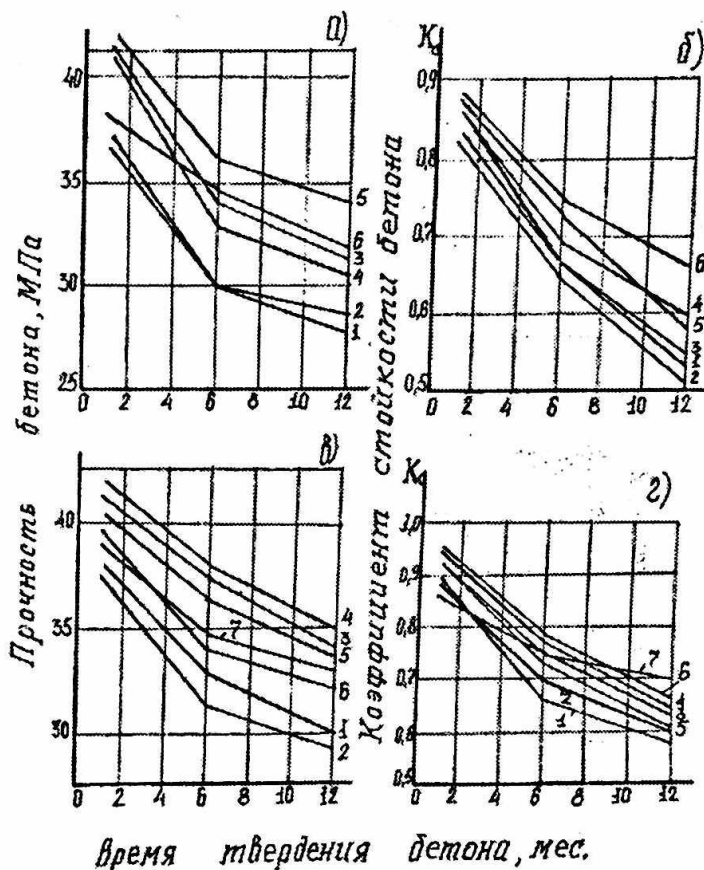


Рис. 4.3. Кинетика изменения прочности (а, в) и коэффициента стойкости (б, г) бетона состава 1:1,51:2,57:0,4 от времени нахождения образцов в растворе H_2SO_4 при использовании вяжущего, масс. %:

а, б) – (цемент: ОПФ: декстрин): 1 – 90:10:0,025; 2 – 90:10:0,05;
3 – 85:15:0,025; 4 – 80:20:0,01; 5 – 80:20:0,025; 6 – 75:25:0,05

в, г) – (цемент: керамзит: ЩЭСХ): 1 – 90:10:0,1; 2 – 90:10:0,2;
3 – 85:15:0,1; 4 – 85:15:0,2; 5 – 80:20:0,1; 6 – 80:20:0,2.

нахождении образцов в агрессивной среде они вновь теряют свою массу. Визуально наблюдается поверхностное разрушение образцов.

На рис. 4.4 показана динамика изменения массы образца для состава вяжущего, содержащего 85% цемента, 15% ОПФ и 0,025% декстрина. Надо отметить, что другие составы так же имеют аналогичный характер изменения массы, но при других количественных показателях.

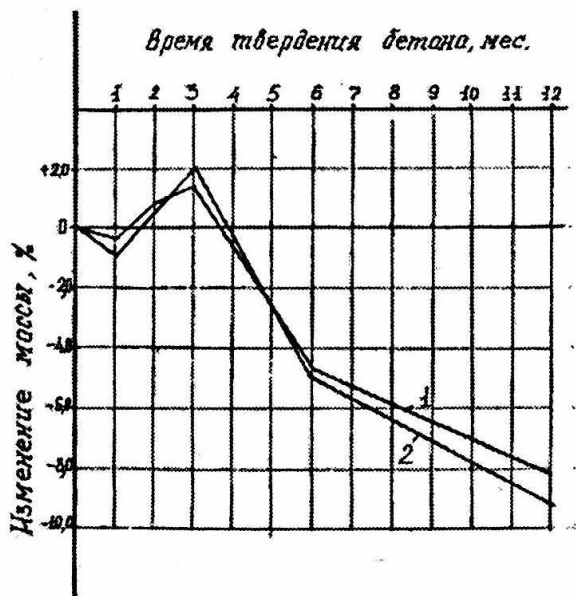


Рис. 4.4. Зависимости изменения массы образца от времени влияния раствора H_2SO_4 для вяжущих, масс. %:

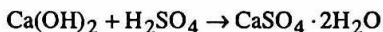
1 - цемент:ОПФ:декстрин = 80:20:0,025;

2 - цемент:керамзит:ЩЭСХ = 80:20:0,1.

Через 30 сут образец теряет 0,4% массы, через 60 сут прибавляет 0,85% и через 90 сут – 1,45%, затем через 180 и 360 сут соответственно теряет 4,2% и 8.2% своей массы. Такое изменение массы образцов под влиянием агрессивной

среды соответствует следующему механизму коррозии цементосодержащих композиций: в начальный период нахождения образцов в растворах агрессивного вещества происходит только поверхностное влияние ионов кислоты на компоненты цементного камня и растворение $\text{Ca}(\text{OH})_2$, в результате масса образца снижается на величину растворенной $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с поверхности.

При дальнейшем твердении, в результате проникновения ионов кислоты в приповерхностные поры цементного камня $\text{Ca}(\text{OH})_2$ взаимодействует с H_2SO_4 по реакции:



Гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ накапливается в порах, при увеличении его количества происходит образование моногидросульфата алюминия $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot (10-12)\text{H}_2\text{O}$ и затем этtringита $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot (31-32)\text{H}_2\text{O}$, которые первоначально накапливаются в порах и уплотняют структуру цементного камня, при этом происходит увеличение массы образцов. С увеличением времени твердения образцов в растворах кислоты возрастает количество образующихся гипса и этtringита в поверхностных порах. Это приводит к послойному разрушению образца, которое наблюдается через 4...6 месяцев нахождения в агрессивной среде.

В то же время не только снижается масса, но и прочность образца. Таким образом, разрушение бетона в растворе H_2SO_4 начинается через определенный период влияния ионов кислоты на компоненты цементного камня. Продолжительность этого периода зависит от состава вяжущего. Результаты опытов показывают, что начало разрушения в растворе H_2SO_4 происходит позже для образцов, изготовленных из вяжущих с минерально-химическими добавками, чем для образцов, не содержащих химических добавок.

В то же время, для образцов, содержащих только химическую или минеральную добавку в отдельности, этот период наступает позже, чем для образцов, изготовленных на цементе без добавок. В табл. 4.4 приведены результаты анализов химического состава цементного камня, содержащего минерально-химические добавки, при твердении образцов в нормальных условиях, в дис-

тиллированной воде и в растворе H_2SO_4 . Поскольку в растворах H_2SO_4 образцы разрушаются, то анализы цементного камня для них проводили на пробах, взятых с их поверхности и с их внутренних слоев на расстоянии 30...35 мм от внешней поверхности. Сравнение содержания компонентов для различных проб показывает, что при твердении образцов в нормальных условиях и в дистиллированной воде, химический состав цементного камня достаточно стабильный, в воде происходит лишь снижение содержания щелочных окислов K_2O+Na_2O вследствие их выщелачивания.

Таблица 4.4

Химический состав цементного камня со смешанными добавками
при твердении в различных условиях

Состав вяжущего, масс. %				Глубина слоя, мм	Содержание компонентов, мас. %						
Цемент	ОПФ	Декс-трин	ЩЭСХ		SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ +FeO	P ₂ O ₅	SO ₃	ппп
Среда твердения – нормальные условия											
80	20	0,05	–	–	35,02	0,34	7,89	3,89	0,09	0,9	16,1
80	20	–	0,2	–	35,36	0,30	7,70	3,95	0,13	1,0	15,72
Среда твердения – дистиллированная вода											
80	20	–	0,2	–	33,14	0,31	6,33	3,69	0,12	1,45	19,21
80	20	0,05	–	–	33,14	0,31	6,26	3,73	0,13	1,39	19,39
Среда твердения – раствор 0,5 моль/л H ₂ SO ₄											
80	20	0,01	–	–	27,0	0,33	3,85	2,17	0,04	27,21	11,77
80	20	0,01	–	30	33,3	0,32	6,37	3,81	0,08	3,21	18,28
80	20	–	0,2	–	26,58	0,26	3,71	1,74	0,06	28,65	12,4
80	20	–	0,2	30	33,28	0,35	6,48	3,88	0,11	3,62	17,48

В то же время изменение химического состава цементного камня в основном происходит для внешних слоев образцов, хранившихся в растворе H_2SO_4 . На поверхности образцов происходит диффузия раствора H_2SO_4 . При этом содержание серного ангидрида SO_3 значительно возрастает вследствие образова-

ния гипса, этtringита и других серосодержащих соединений. Однако внутренние слои цементного камня мало содержат SO_3 (всего 3,21...3,62%). Градиент изменения содержания SO_3 по толщине образца очень большой, т.е. на очень незначительном расстоянии количество SO_3 изменяется от 28,65% до 3,21%, что свидетельствует о малой диффузии ионов кислоты в поры цементного камня.

Близость химического состава проб цементного камня внутренних слоев образцов, находившихся в растворе H_2SO_4 , к составу цементного камня нормального твердения или находившихся в дистиллированной воде, подтверждает механизм послойного поверхностного разрушения бетона под влиянием ионов кислоты. При таком механизме разрушения цементного камня уплотнение его структуры введением минерально-химических добавок в состав цемента является наиболее эффективным способом повышения стойкости цементсодержащих композиций в агрессивных средах.

На рис. 4.5-4.7 приведены рентгенограммы цементного камня образцов, находившихся 30 сут в растворе H_2SO_4 .

В наружных слоях образцов всех составов содержание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ значительно меньше, чем во внутренних слоях, гидроксид кальция превращается в гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Во внутренних слоях образцов, хранившихся в растворе H_2SO_4 , обнаруживаются также линии этtringита $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$, который выявлен даже во внутренних слоях цементного камня.

Рентгенофазовый анализ подтверждает ранее приведенные результаты физико-химических испытаний образцов, в частности данные о том, что композиции с минерально-химическими добавками являются более стойкими в условиях воздействия сильноагрессивных сред. Поскольку в составах с минерально-химическими добавками количество образующегося $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и гидратированных цементных минералов всегда меньше, чем в цементном камне без добавок, то процессы коррозии с образованием гипса и разложением цементного камня под влиянием кислоты имеют замедленную скорость. Поэтому такие композиции являются более стойкими в растворах H_2SO_4 и других агрессивных веществах, вызывающих коррозии цементного камня.

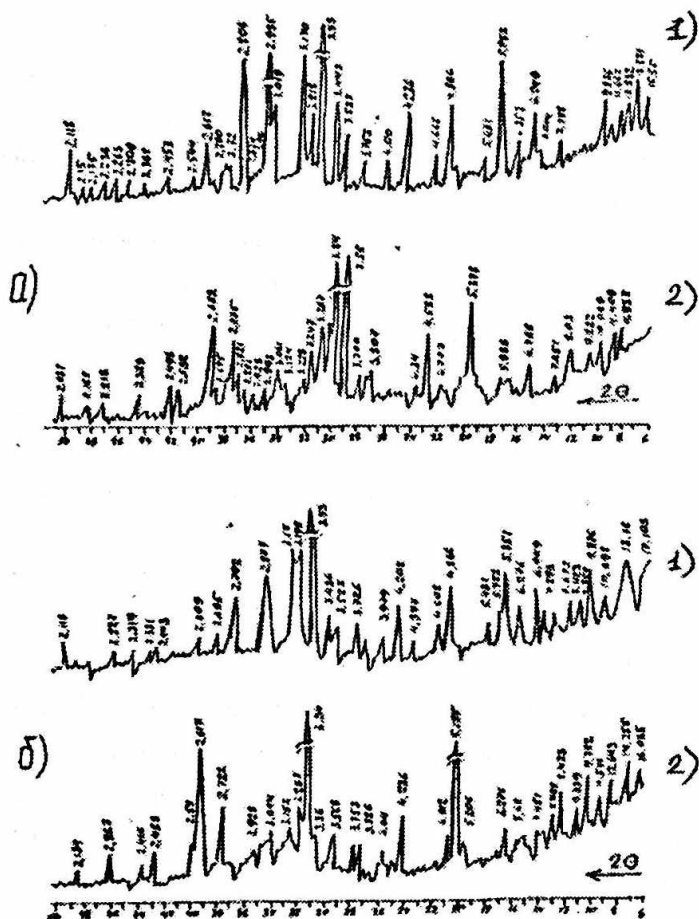


Рис. 4.5. Рентгенограммы цементного камня, находившегося в растворе H_2SO_4 для состава вяжущего, масс. %:
(цемент: ОПФ: декстрин): а) 90:10:0,05; б) 80:20:0,025;
1 – наружный слой; 2 – внутренний слой.

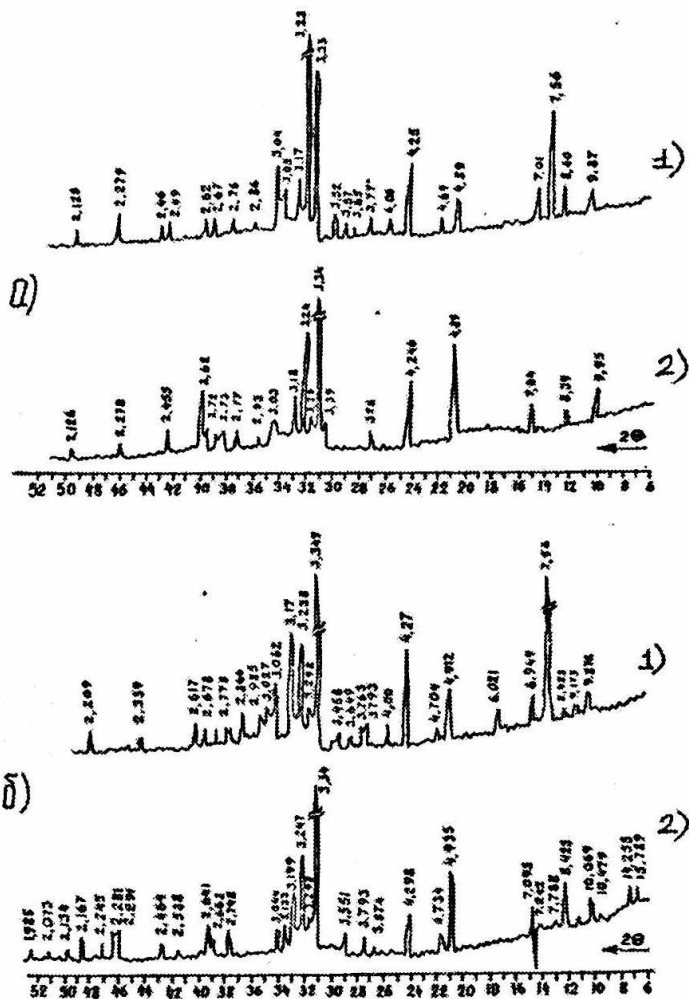


Рис. 4.6. Рентгенограммы цементного камня, находившегося

в растворе H_2SO_4 для состава вяжущего, масс. %:

цемент:керамзит:ЩЭСХ = 85:15:0,1;

1 – внутренний слой; 2 – наружный слой.

4.2. Механизм влияния минерально-химических добавок на коррозионностойкости цементосодержащих композиций и моделирование процессов коррозии бетона

Механизм влияния добавок на упрочнение структуры композиций из вяжущих веществ более наглядно можно показать при твердении цементосодержащих материалов. При этом можно рассмотреть три механизма: 1) влияние химических добавок; 2) влияние минеральных добавок; 3) влияние минерально-химических добавок. При совместном использовании добавок преобладает механизм их общего влияния на свойства цементосодержащих композиций.

Как отметили выше, при замене части цемента на минеральную добавку в составе вяжущего снижается содержание клинкерных минералов C_3S , C_2S , C_3A и C_4AF , соответственно при твердении такого вяжущего образуется меньше продуктов гидратации, чем при твердении цемента их основы. При этом уменьшается также количество образующегося гидроксида кальция $Ca(OH)_2$ в поровой жидкости цементного камня, и образование других соединений, например, гидросиликата кальция, происходит при меньшем насыщении поровой жидкости $Ca(OH)_2$.

Тогда из-за недостатка $Ca(OH)_2$ и снижения соотношения $CaO:SiO_2$ в составе вяжущего образуются гидросиликаты кальция низкой основности $CSH(B)$, которые отличаются более высокими значениями плотности и прочности, чем высокоосновные гидросиликаты кальция $CSH(A)$. Уменьшение содержания минералов C_3A и C_4AF приводит к уменьшению содержания образующегося этtringита и ослаблению его экранирующей роли поверхности частиц цемента, что благоприятно влияет на доступ воды к ним и на возрастание степени гидратации силикатных минералов C_3S и C_2S , о чем свидетельствует возрастание прочности образцов с минеральными добавками.

Кроме того, в среде гидратирующих и твердеющих цементных минералов частицы играют роль армирующего компонента структуры кристаллизующихся новообразований цемента. В состав ОПФ и керамзита, применяемых в качестве минеральных добавок, входят соединения, имеющие каркасное и це-

почечное строение, которые за счет взаимного проникновения и внутриповерхностного соединения с гидроксидом кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и гидросиликатами кальция C-S-H , другими продуктами гидратации цемента, образуют более плотную структуру цементного камня.

Кроме того, при помоле минеральной добавки до размера частиц цемента происходит поверхностная активация частиц ОПФ и керамзита, аморфирование кварца состава ОПФ, что благоприятно влияет на повышение активности минеральной добавки и ее взаимодействие с продуктами гидратации цемента. Одновременно с действиями минеральных добавок происходит влияние химических добавок на свойства цемента.

Химические добавки декстрин и ЩЭСХ имеют полимерную структуру молекул, в которых имеются функциональные группы, в основном гидроксильные OH . Химические добавки своими функциональными группами адсорбируются на новообразованиях цемента, увеличивая их поверхность, сильно снижают межфазовую энергию и десперсируют частицы. Изменяется морфология образования гидратных фаз цемента: они становятся тоньше и короче, их структура состоит из отдельных блоков-агрегатов, образованных параллельно ориентированными слоями поликристаллов и пакетами кристаллических гидратных соединений размером в несколько микрометров.

С возрастом процесс гидратации цемента протекает с образованием блочно-ритмичной структуры при уменьшении объема пор и их размера. Одновременно химические добавки адсорбируются и на поверхностях частиц минеральных добавок, активизируют их реакционную способность путем усиления процесса зародышеобразования кристаллических новообразований, увеличение степени гидратации минеральных добавок и их взаимодействия с продуктами гидратации цемента, упрочнения силы адгезии продуктов новообразований с поверхностью частиц наполнителя, что приводит к значительному возрастанию роли минеральных добавок в уплотнении структуры цементного камня и повышении его коррозионностойкости в агрессивных средах.

Теперь рассмотрим процессы влияния агрессивных веществ на структуру цементсодержащих композиций и определим стадии этих процессов, приводящих к коррозии цементного камня в бетоне.

Коррозия бетона - это преждевременное разрушение цементного камня его состава под влиянием внешней агрессивной среды. Такое разрушение происходит, когда в капиллярно-пористое тело бетона проникают агрессивные вещества, вступающие во взаимодействия с компонентами цементного камня с образованием продуктов коррозии. Чаще всего подвергаются коррозии гидротехнические и морские сооружения, изделия, эксплуатируемые в условиях воздействия засоленных грунтовых вод и т.д.

Важное значение для увеличения долговечности бетонных изделий имеет прогнозирование процессов коррозии и их предотвращение. Это можно сделать созданием математической модели коррозии бетона, позволяющей определить критерии разрушения или стойкости бетона при воздействии внешней агрессивной среды [112].

В процессах коррозии важную роль играют массопереносы агрессивных веществ и продуктов коррозии, как в порах бетона, так и в слое жидкости, омывающей поверхность последнего. Обычно между бетоном и агрессивной жидкостью устанавливается пограничный слой раздела фаз, где концентрация агрессивных веществ будет меньше, а концентрация продуктов коррозии цементного камня больше их значения в основной массе слоя жидкости. В результате возникновения градиентов концентрацией в направлении, перпендикулярном к поверхности бетона происходит проникновение агрессивных веществ в поры бетона и обратный процесс массоотдачи продуктов коррозии от структуры бетона слою жидкой среды. На рис. 4.8 показана схема движения указанных потоков, где поверхность бетона омывает слой жидкости, протекающий со скоростью U (для непроточного слоя жидкости $U=0$).

Массоперенос в порах бетона является результатом внешней и внутренней диффузии агрессивных веществ и продуктов коррозии цементного камня. Из-за сложности структуры пор перенос веществ в них можно характеризовать

эффективным коэффициентом диффузии D , при усредненном размере пор r . Анализ природы взаимодействия агрессивной среды на бетонные изделия позволил нам создать математическую модель, включающую нижеследующие уравнения соответствующих процессов коррозии:

- абсорбцию агрессивных веществ к поверхности бетона

$$M_a = \beta_a \cdot F \cdot \tau \cdot (C_{ж0} - C_{жп}) \quad (1)$$

- адсорбцию агрессивных веществ в порах бетона

$$M_a = -D_{ож} \cdot F \cdot \tau \cdot dC_{ж}/dx \quad (2)$$

- химического взаимодействия агрессивных веществ с компонентами цементного камня:

$$W = k \cdot f(c) \quad (3)$$

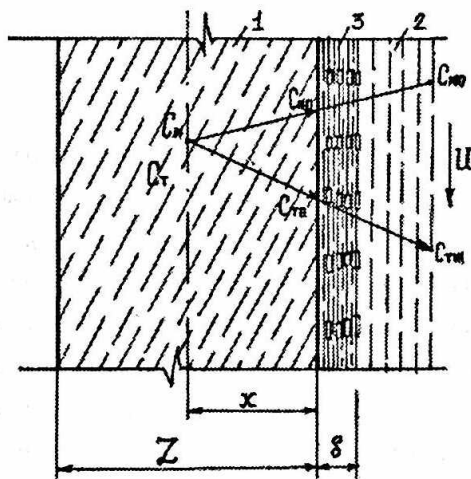


Рис. 4.8. Схема омывания поверхности бетона слоем агрессивной жидкости и изменения концентраций агрессивных веществ и растворимых компонентов цементного камня: 1 - бетон; 2 - слой жидкости; 3 - пограничный слой жидкости на поверхности бетона.

- десорбцию продуктов коррозии в порах бетона

$$M_{п.к.} = -D_{от} \cdot F \cdot \tau \cdot dC_{т}/dx \quad (4)$$

- десорбцию продуктов коррозии с поверхности бетона в агрессивную

жидкость
$$M_{п.к.} = \beta_{т} \cdot F \cdot \tau \cdot (C_{пн} - C_{тж}) \quad (5)$$

где $M_{п.к.}$ - соответственно количество переносимого агрессивного вещества и продуктов коррозии в слое жидкости и порах бетона, кг;

$\beta_{а} = D_{аж}/\delta$, $\beta_{т} = D_{от}/\delta$ - коэффициенты массоотдачи агрессивных веществ и продуктов коррозии в слое жидкости, м/с;

$D_{аж}$ и $D_{от}$ - коэффициенты молекулярной диффузии агрессивных веществ и продуктов коррозии в слое жидкости, м²/с;

δ - толщина диффузионного слоя жидкости на поверхности бетона, м;

F - площадь поверхности бетона, через которую осуществляется перенос вещества, м²; τ - время переноса, с;

$C_{ж0}$ и $C_{жп}$ - концентрация агрессивных веществ в потоке жидкости и в слое на поверхности бетона, кг/м³;

$C_{пн}$ и $C_{тж}$ - концентрация продуктов коррозии на поверхности бетона и в потоке жидкости, кг/м³;

$C_{ж}$ и $C_{т}$ - текущая концентрация агрессивных веществ и продуктов коррозии, кг/м³;

$D_{аж}$ и $D_{от}$ - эффективные коэффициенты диффузии агрессивных веществ и продуктов коррозии в порах бетона, м²/с;

W - скорость реакции взаимодействия компонентов цементного камня с агрессивными веществами, кг/(с•м³); k - константа скорости реакции, с⁻¹;

$f(c)$ - функциональная зависимость скорости взаимодействия компонентов цементного камня с агрессивными веществами от их концентрации.

Центральная система является полиминеральной и обычно агрессивная среда, влияющая на бетон, также является многокомпонентной. Кроме того, пористая структура бетона имеет сложный характер, как по распределению, так и по размерам пор. В таких случаях, разрушение бетона под влиянием агрессивных веществ с учетом сложности вещественных составов участвующих

компонентов в реакциях взаимодействия и растворения или так называемой наблюдаемой скорости реакции коррозии бетона

$$W_{\text{набл.}} = K_{\text{набл.}} \cdot f(c) \quad (6)$$

где $W_{\text{набл.}}$ и $K_{\text{набл.}}$ - соответственно наблюдаемая скорость реакции и ее константа.

Константа скорости реакции K в уравнении (3) ($K_{\text{набл.}}$ в уравнение 6) не зависит от содержания реагирующих веществ, но является функцией температуры и активности реагирующих компонентов, поэтому ее можно описать подобно уравнению Аррениуса как

$$K = K_0 \cdot \exp(-E/RT) \quad (7)$$

где K_0 - предэкспоненциальный множитель, учитывающий удельную скорость реакции в нормальных условиях;

E - энергия активизации реагирующих компонентов, ккал/моль;

$R = 1,98$ ккал/(моль·К) - газовая постоянная; T - температура среды, К.

Функция $f(c)$ зависит от вида реакции между агрессивными веществами и компонентами цементного камня, их содержание может быть описано уравнениями нулевого, первого, второго или дробного порядка, которые определяются экспериментальным способом.

На протекание коррозии бетона важное влияние оказывает pH среды. Существует определенная зависимость стойкости компонентов цементного камня от pH поровой жидкости в структуре бетона, поэтому представляется, что имеется функциональная зависимость E от pH среды. В связи, с чем для практических расчетов скорости коррозии бетона целесообразно предварительное определение $E = f(\text{pH})$.

Предложенная модель позволяет определить наиболее медленную стадию коррозии, которая лимитирует общий процесс разрушения бетона для принятия практических мер по устранению её и повышению долговечности бетонных изделий. Она была использована нами для определения параметров скорости коррозии бетона, эксплуатируемого в засоленных грунтовых водах.

Заключение

Проведено исследование физико-химических и строительно-технических свойств цементсодержащих и гипсовых композиций с минерально-химическими добавками из отходов производства флюорита (ОПФ), керамзита, декстрина и щелочного экстракта стеблей хлопчатника (ЩЭСХ). Показано, что указанные добавки в оптимальных количествах повышают прочность и показатели других строительно-технических свойств вяжущих материалов.

Минеральные добавки снижают содержание клинкерных минералов в составе цемента, что способствует получению коррозионностойких вяжущих на основе обычного портландцемента. Рентгенофазовый анализ цементного камня с добавками показывает, что декстрин и ЩЭСХ способствуют ускорению структурообразования цементных минералов типа $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$, тоберморита и т.п., обеспечивающих высокую прочность цементсодержащих материалов.

Применение декстрина совместно с нитратом натрия и суперпластификатором С-3 в составе гипсового вяжущего повышает степень пластификации гипсового теста и прочность гипсобетона, уменьшает время его сушки. Гипсовые композиции с высокой степени пластификации и прочности можно использовать для изготовления самонивелирующих покрытий полов в домах и зданиях.

Проведено широкое исследование коррозионностойкости цементсодержащих композиций с минерально-химическими добавками в дистиллированной и минерализованной воде, растворах 6%-го $MgSO_4$ и 0,5 моль/л H_2SO_4 в течение 360 суток. В водах и в растворе $MgSO_4$, происходит возрастание прочности цементного камня, причем прочность образцов, содержащих минерально-химические добавки, больше чем прочность образцов без добавки или с добавками при их отдельном использовании, коэффициент стойкости образцов с минерально-химическими добавками составляет 0,94-1,10. Из образцов с минерально-химическими добавками $Ca(OH)_2$ выщелачивается в 4-4,5 раза меньше, чем из образцов без добавок.

Агрессивные растворы H_2SO_4 разрушают цементный камень, однако скорость разрушения образцов с минерально-химическими добавками значительно ниже, чем для образцов без добавок или при их применении в отдельности. Химический анализ цементного камня показывает, что при содержании SO_3 на поверхности образца 27-28%, его содержание на глубине до 30 мм всего 3,2-3,6%, что свидетельствует о малой диффузии агрессивных ионов вглубь образца в результате уплотнения структуры цементного камня минерально-химическими добавками.

Выявлен послойный механизм разрушения цементного камня под влиянием H_2SO_4 . В начальный период происходит поверхностное взаимодействие $Ca(OH)_2$ с H_2SO_4 , затем приповерхностное уплотнение структуры образца продуктами коррозии цемента и далее разрушение этой структуры. Такой механизм характерен для всех образцов, однако уплотняющее действие минерально-химических добавок способствует возрастанию стойкости цементного камня и снижению скорости коррозии.

Составлена математическая модель процессов коррозии цементносодержащих материалов в агрессивных средах. Анализ математической модели позволяет определить закономерности протекания коррозии и факторов, влияющих на скорость разрушения бетонных изделий.

Проведено опытное внедрение химико-минеральных добавок на АООТ "Хонасоз" г. Душанбе для повышения качества бетонных материалов и снижения расхода цемента в их составе.

Библиография

1. Абелев Ю.М., Абелев М.Ю. Основы проектирования и строительства на просадочных макропористых грунтах. -М., Стройиздат, 1979. -271 с.
2. Одинцов Б.Н., Бондаренко Г.Н., Бондарь К.С. Использование отходов горно-обогатительных комбинатов в строительстве // Промышленное строительство. -1985. -№ 8. -С.43-44.
3. А. с. № 1590464 СССР, МКИ С 04 В28/02, 24/10. Способ получения добавки для бетонной смеси.
4. А. с. № 403640 СССР МКИ С 04 В15/00. Бетонная смесь.
5. А. с. № 649676 СССР МКИ С 04 в 13/24. Бетонная смесь.
6. А.с. 1144997 СССР, МКИ СО4 В24/10. Вяжущее для бетонной смеси и строительного раствора (авт. Голубев М.Н., Дустмуродов Т., Шарифов А. и др.)
7. А.с. 1564139 СССР СО4 В24/18. Способ приготовления пластифицирующей добавки для бетонной смеси / авт. Шарифов А., Голубев М.Н.
8. А.с. 1590464 СССР, МКИ СО4 В28/18, 24/10. Способ получения добавки для бетонной смеси / авт. Шарифов А.
9. А.с. 16664763 СССР, МКИ СО4 В24/18. Комплексная добавка для бетонной смеси / авт. Шарифов А.
10. А.с. 1735225 СССР, СО4 В24/18. Комплексная добавка для бетонной смеси /авт. Шарифов А.
11. А.с. 1768551 А1,СО4 В28/14. Композиция для изготовления строительных изделий / авт. А.Шарифов, Д.Сайдов, У.Ходжамуродов; опуб. 15.10.92г., Бюл. №38.
12. А.с. 614059 СССР, МКИ С 04 В15/06. Сырьевая смесь для силикатного кирпича / Г.Д.Валишев, Р.Ш.Валишева; Опубл. 05.07.78, Бюл. № 25.
13. А.с. 709583 СССР, МКИ С 04 В7/04. Вяжущее//А.М.Корабликов, В.Л.Приходько, В.В.Шаганов и др.; Опубл. 15.01.80, Бюл. №2.
14. А.с. № 1787974 А1 СССР. Сырьевая смесь для теплоизоляции / авт. Кобулиев З.В., Ушков Ф.В., Шарифов А.Ш. и др.
15. Ананьев В.Д. Минеральный состав и свойства лёссовых грунтов // В кн.: Труды межвузовской конференции по строительству на лёссовых грунтах. - Ростов-на-Дону, 1973. -С.12-13.
16. Андреева А.Б. Пластифицирующие и гидрофобизирующие добавки в бетонах и растворах.-М.: Высшая школа, 1988.-55 с.
17. Ахвердов И.Н. Основы физики бетона. -М.: Стройиздат, 1981. -464 с.
18. Бабушкин В.И. Физико-химические процессы коррозии бетона и железобетона. -М.: Стройиздат, 1968. -186 с.

19. Баженов Ю.М. Технология бетона: учебник / Ю.М. Баженов. – М.: Изд-во АСВ, 2003. –500 с.
20. Баженов Ю.М. Технология бетонных и железобетонных изделий / Ю.М.Баженов, А.Г. Комар. –М.: Стройиздат, 1984. –672 с.
21. Баженов Ю.М. Технология бетона.-М.: Высшая школа, 1987. –416 с.
22. Байков А.А. О действии морской воды на сооружения из гидравлических растворов / Сб. тр., Т.V. -М-Л., 1948. -С.14-17.
23. Байков А.А. О влиянии минеральных вод на портландцемент и о способах его устранения // Строительная промышленность. -1926. -№4. -С.20-22.
24. Байков А.А. О влиянии на бетон органических и неорганических соединений, находящихся в воде/ Сб. тр., Т.8. -М.-Л., 1948. -С.37-44.
25. Баратов Р.Б. Геология и полезные ископаемые Таджикистана. - Душанбе: «Дониш», 1999. –164 с.
26. Батраков В.Г. Модифицирование бетона. -М., 1990. -400 с.
27. Батраков В.Г. Модифицированные бетоны.-М.: Стройиздат, 1990. - 396 с.
28. Батраков В.Г. Повышение долговечности бетона добавками кремний-органических полимеров. -М.:Стройиздат, 1968. -135 с.
29. Бачинский Г.А. Инженерно-геологические особенности лёссов и ископаемых почв прибрежной части Северного Причерноморья // В кн.: Палеопедология. -Киев, 1974. -С.162-180.
30. Богословский В.Н. Строительная теплофизика (теплофизические основы отопления, вентиляции и кондиционирования воздуха). –М.: Высш. школа, 1982. –415 с.
31. Ботвина Л.М. Строительные материалы из лёссовидных суглинков. – Ташкент: Укитувчи, 1984. –128 с.
32. Ботвина Л.М., Аскарлов Б.А. Пористые заполнители из местного сырья и легкие бетоны на их основе. –Ташкент: Фан, 1990. -96 с.
33. Бургуладзе Ш.В., Мурашвили Т.З., Циклаури Т.Г. Прогнозирование долговечности бетона в условиях сульфатной и щелочной агрессии // Бетон и железобетон в энергетическом строительстве / Материалы Всес. конф. по бетону.-Казань, 1988. -С.21-28.
34. Вербецкий Г.П. Прочность и долговечность бетона в водной среде.- М.: Стройиздат, 1976. -128 с.
35. Влияние отходов горно-обогатительных производств на морозостойкость портландцемента / Х.Л.Усманов, А.С.Муминов, И.А.Сироджидди-нов // ДАН УзССР.-1988.-№4. -С.36-37.
36. Влияние суперпластификаторов на свойства бетона / Ю.М.Чумаков, Б.Д.Тринкер, Г.Г.Демина и др. // Бетон и железобетон. -1980. -№ 10. -С.16-17.

37. Вовржин Ф., Крчма Р. Химические добавки в строительстве. -М., 1964. -41 с.
38. Вознесенский В.А. Статические методы планирования эксперимента в технико-экономических исследованиях. -М.: Финансы и статистика, 1981. -263 с.
39. Волженский А.В. Минеральные вяжущие вещества. -М., 1986.
40. Вольфсон С.Л., Окороков С.Д., Буракова Т.Н. Сульфатостойкость портландцемента минерального состава // Промышленность строительных материалов. -1989. -№10. -С.11-14.
41. Воробьев Х.С. Состояние и перспектива использования вторичных отходов и продуктов промышленности в производстве строительных материалов // Строительные материалы. -1985. -№10. -С.6-7.
42. Вяжущие материалы / А.А.Пашенко, В.П.Сербин, Е.А.Старчевская. - Киев: Вища школа, 1985. -440 с.
43. Гиббс Дж. Термодинамика. Статическая механика. -М.: Наука, 1982. - 584 с.
44. Гольдштейн М.Н. Механические свойства грунтов. -М., 1973. -375 с.
45. Горчаков Г.И., Баженов Ю.М. Строительные материалы. - М., 1986. - 688 с.
46. ГОСТ 24211-80. Добавки к бетонам. Классификация. -М.: Из-во стандартов, 1980.
47. Гуломов А.Г., Кобулиев З.В., Шералиев М.У., Эгамов И.Э. Структурообразование эффективных строительных материалов на основе целлюлозосодержащих отходов // Известия АН РТ. Серия физико-математических, химических, геологических и технических наук.-2008. -№ 4(133). -С.49-56.
48. Гусев Б.В. Общее представления о физике процесса виброуплотнения бетонной смеси // Изучение процессов формирования железобетонных изделий: Труды НИИЖБа. Вып.30. -М., 1977. -С.24-27.
49. Денисов Н.Я. Строительные свойства лёсса и лёссовидных суглинков. -М., 1953. -Т.10. -153 с.
50. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Овчаренко Ф.Д. и др. Вода в дисперсных системах. -М.: Химия, 1989. -288 с.
51. Долгорев А.В. Вторичные сырьевые ресурсы в производстве строительных материалов. Физико-химический анализ: Справ. пособие.-М.: Стройиздат, 1990. -456 с.
52. Дульнев Г.Н., Заричняк Ю.П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. -Л.: Энергия, 1974. -264 с.
53. Дусмуродов Т., Шарифов А., Голубев М.Н. Свойства бетона с добавками модифицированных лигносульфонатов // Бетон и железобетон.-1989. -№3.

-С.3-4.

54. Ермаков Г.И., Филатов К.А., Грушев В.Г. Бетон на щебне из шлака фосфорного производства // Бетон и железобетон. -1986. -№ 10. -С.22-23.

55. Зевин Л.С., Хейкер Д.М. Рентгеновские методы исследования строительных материалов.-М.: Стройиздат, 1965. -326 с.

56. Зольникова Г.С. Использование отходов в производстве строительных материалов за рубежом: Обзор, информ / ВНИИНТИ и экономики промышленности строительных материалов. Сер. использование отходов попутных продуктов в производстве строительных материалов и изделий. Охрана окружающей среды. -1987. -№1. -56 с.

57. Иванов Ф.М., Любарская Т.В., Чехлый Г.В. Определение влияния добавок на сульфатостойкость цементных растворов ускоренным методом // Коррозионные бетонные и железобетонные конструкции. - М., 1981. -С.132-134.

58. Инженерная геология СССР. Т.7. Средняя Азия. - М., 1978.

-350 с.

59. Интенсивная технология бетонов / В.И.Соломатов, М.К.Тахиров, Тахе Шах Мд. -М.: Стройиздат, 1989. -261 с.

60. Исмоилов М.И. Волластонит - ценное техническое сырье для промышленности Узбекистана // Уч. зап. САИГИМС. -Ташкент, 1961. -Вып.5. -С.47-53.

61. Использование твердых отходов флотационного обогащения флюоритовых руд для производства строительных материалов.-(Информ. листок / Читинский ЦНТИ; №3. -1986; НТД). -Чита, 1986.

62. Использование цемента модифицированными отходами титаномагниевого производства / Т.В.Кузнецов, С.И.Иващенко, Ф.Степанова, Г.Ф.Куликова // Цемент. -1985. -№12. -С.8-10.

63. Исследования фазового состава и структуры продуктов взаимодействия цементного камня в кислых агрессивных средах / Т.В.Рубецкая, Л.В.Никитина, Г.В.Любарская, О.С.Волков // Коррозия бетона в агрессивных средах.-М.: Госстройиздат, 1971. -С.18-23.

64. Калоусек Г.Л. Процессы гидратации на ранних стадиях твердения цемента // VI Международный конгресс по химии цемента. -М.: Стройиздат, 1976. -Т.2. -Кн. 2. -С.65-81.

65. Камолов Г., Атакузиев Т.А., Канцепольский И.С. Влияние активных заполнителей на кислотостойкость C_3S и смеси, состоящей из 80% β - C_2S и 20% C_3S // Изв. АН Тадж. ССР. -1974. -№ 51. -С.51-57.

66. Канцепольский И.С., Камолов Г., Атакузиев Т.А. Волластонит как заполнитель для высокопрочных цементных растворов // Докл. АН УзССР. -1972. -№7. -С.27-28.

67. Касимов И.К., Халасех Р.М., Рапопорт П.Б. Использование некоторых добавок в наполненных бетонах // Архитектура и строительство Узбекистана. - 1990. - № 9. - С.30-31.

68. Кауфман Б.Н. Теплопроводность строительных материалов. -М.: Госстройиздат, 1955. -159 с.

69. Кенджаев Р.К. К вопросу об использовании цементно-грунтовых смесей в ирригационном строительстве // Строительство и архитектуры Узбекистана. -1968. -№8. -С.34-37.

70. Кинд В.А. Коррозия бетона в гидротехнических сооружениях // Тр. конференции по коррозии бетона. -М., 1937. -С.17-21.

71. Кинд В.И., Журавлев В.Ф. Получение песчаных портландцементов // Цемент. -1937. -№4. -С.36-41.

72. Климанова А.Ф. Использование промышленных отходов для бетона // Бетон и железобетон. -1988. -№6. -С.24-25.

73. Климат Душанбе / Под ред. Ц.А. Швер, В.Н. Владимировой. -Л.: Гидрометеиздат, 1986. -126 с.

74. Климатологические данные для строительного проектирования в Таджикской ССР. -Душанбе: Дониш, 1972. -43 с.

75. Кобулиев З.В. Коррозия стальной арматуры в ингибированных арболитовых конструкциях // Доклады АН Респ. Тадж-н. -2005. -Том XLVIII. -№ 8. -Душанбе. -С.35-41.

76. Кобулиев З.В. Теплофизические свойства строительных материалов на основе растительно-вяжущей композиции // Жилищное строительство. - 2006. -№9. -С.24-25.

77. Кобулиев З.В., Гуломов А.Г., Шералиев М.У., Эгамов И.Э. Кинетика изменения прочности цементно-грунтовых смесей на основе лёссового грунта Душанбинского месторождения при воздействии агрессивной среды // Доклады АН РТ. Серия физико-математических, химических, геологических и технических наук. -2009. -№ 2(133). -С.49-56.

78. Кобулиев З.В., Саидов Д.Х. Теплопроводность и теплоустойчивость наружных стен зданий при изменении внешних и внутренних параметров // Вестник Кыргызско-славянского университета. -2011. -№ ____ -С. ____

79. Кобулиев З.В., Саидов Д.Х., Комилов А.Х. Физико-химические аспекты структурообразования строительных материалов на основе минерального сырья Республики Таджикистан // Доклады АН Республики Таджикистан. - Душанбе, 2005. -Том XLVIII. -№ 8. -С.42-48.

80. Кобулиев З.В., Комилов А.Х., Исомкулов С. Экологические формы представления систем взаимосвязи предприятия с окружающей средой // Вестник Таджикского национального университета: Серия естественных наук. -

Душанбе. -2010. -№6(62). -С.228-236.

81. Кобулиев З.В., Якубов С.Э. Энерго- и ресурсосберегающие материалы на основе минерального и растительного сырья / Под ред. А.Шарифова. – Душанбе: Ирфон, 2006. -206 с.

82. Кобулиев З.В., Якубов С.Э. Прогнозирование теплопроводности композиционных материалов различного строения // Материалы Междунар. конф. «Современная химическая наука и ее прикладные аспекты» (г.Душанбе, 25-27 октября 2006 г.). – Душанбе, 2006. –С.117-119.

83. Козлов В.В. Сухие строительные растворы. –М.: АСВ, 2000.

84. Колоярова В.Б., Мизандронцев А.Г., Фрезе А.Н. Использование отходов в производстве строительных материалов Таджикистана: Обзор, информ / ТаджикНИИТИ. -Душанбе, 1991. -16 с.

85. Комар А.Б., Величенко Е.Г. Основы формирования структуры цементного камня с минеральными добавками // Теория, производство и применение искусственных строительных конгломератов: Тез. докл. Всес. науч.-техн. конф. - Владимир, 1982. –С.162-166.

86. Комилов А.Х., Саидов Д.Х. Влияние химических добавок и гранулометрического состава на комплексное укрепление грунтов цементом / Материалы II Междунар. НПК «Перспективы развития науки и образования в XXI веке», 15-16 марта 2007 г., Ч.2. –Душанбе, ТТУ, 2007. –410 с. -С.70-75.

87. Контор М.З. О волластонитовых породах Северного Таджикистана и возможности их практического использования // Докл. АН Тадж. ССР. -1956. -Т.XV. -С.19-25.

88. Коррозия бетона и железобетона / В.М.Москвин, Ф.М.Иванов, С.Н.Алексеев, Е.А.Гузев. -М.: Стройиздат, 1980. -536 с.

89. Коуплэнд Л.Е., Кантро Д.Л. Химия гидратации портландцемента при обычной температуре // Химия цементов / Под ред. Х.Ф.У. Тейлора. -М., 1969. -С.233-278.

90. Крантов Ф.М., Шлаен А.Г. К вопросу о движении воды в бетоне при его замораживании // Инженерно-физический журнал. -1983. -т.45. -№4. -С.621-625.

91. Кузьмин Н.С., Самрина В.К. Опыт строительства жилых домов из кирпично-саманных блоков. – М.: Госстройиздат, 1951. –68 с.

92. Кунцевич О.В. Лесс как добавка к бетону для гидротехнических сооружений // Изв. Всес. науч.-исслед. ин-та гидротехники. -1951. -Т.45. -С.115-122.

93. Купайи Г.Д., Тагиров. И.Г., Чекалин З.Г. Применение методов параметрической и индентификации для определения влагопроводности лёссовых просадочных грунтов // ДАН Тадж. ССР. -Т.31. -№1. -1988. -С.15-18.

94. Курамбоев Б. Бетоны с добавкой пластификатора П-20 для гидромелиоративного строительства // Архитектура и строительство Узбекистана. - 1983. - №9. - С.36-37.

95. Курдюмова В.М. Зависимость физико-механических свойств строительных плит из гуза-пай от фракционного состава сырья // Сейсмостойкие конструкции зданий и трансп. сооруж. – Фрунзе, ФПИ, 1985. -С.78-85.

96. Ларионова З.М. Фазовый состав, микроструктура и прочность цементного камня и бетона / З.М.Ларионова, Л.В.Никитина, В.Р.Гарашин. –М.: Стройиздат, 1977. –262 с.

97. Ларионова З.М. Формирование структуры цементного камня и бетона.-М.: Стройиздат, 1971. –161 с.

98. Ласкорин Б.Н., Громов Б.В., Цыганков А.П., Сенин В.Н. Безотходная технология в промышленности.-М.: Стройиздат, 1986. -175 с.

99. Ли Ф.М. Химия цемента и бетона.- М.: Госстройиздат, 1961. -645 с.

100. Луханин М.В., Павленко С.И., Аввакумов Е.Г. Механохимический синтез муллита из вторичных минеральных ресурсов // Огнеупоры и техническая керамика. -2003. -№3. –С.45-50.

101. Лыков А.В. Тепломассообмен: Справочник. -М.: Энергия, 1978. -408 с.

102. Лысенко М.П. Использование показателей гранулометрического состава для разграничения лёсса от лёссовидных пород // Доклады АН СССР. - 1973. -т.208. -№1. –С.208-210.

103. Лысенко М.П. Лёссовые породы (Состав и инженерно-геологические особенности). – Л.: «Недра», 1978. –208 с.

104. Лысенко М.П. Опыт сравнительного изучения подовых и лёссовых пород // Вестник Ленинградского Университета. -1973. -№12. –С.78-81.

105. Мамаджонов А.У. Влияние минеральных наполнителей и добавки АЦФ-3М на свойства портландцемента // Межвуз. сб. науч. тр. Ташкентского ин-та железнодорожного транспорта. -1985. -№ 4. -С.15-18.

106. Миджли Х.Г. Образование и фазовый состав портландцементного клинкера // Химия цементов / Под ред. Х.Ф.У.Тейлора. -М.: Стройиздат, 1969. -С.48-78.

107. Микульский В.Г. и др. Строительные материалы (материаловедение): Учеб. изд. / Микульский В.Г., Горчаков Г.И., Козлов В.В. и др. – М.: Изд-во АСВ, 2004. –536 с.

108. Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов. -М.: Госгеолтехиздат, 1957. –867 с.

109. Морозостойкость бетона на золошлаковых цементах / П.А.Кривилев, А.П.Шатохин, А.С.Худотеplied, Т.А.Миланч // Строительные материалы и

конструкции. -1985. -№ 4. -С.20-21.

110. Мощарский Н.А. Плотность и стойкость бетонов. -М.: Стройиздат, 1964. -119 с.

111. Мчедлов-Петросян О.П. и др. Направленное структурообразование - научная основа технологии бетона / Мчедлов-Петросян О.П., Воробьев Ю.Л., Буранов А.Г. // Структура прочность и деформативность бетонов. - М., 1966. - С.196-202.

112. Назарова Т.Н., Цирулик В.И. Перспектива производства ячеистого бетона на отходах ГОК // Строительные материалы. -1990. -№12. -С.8.

113. Наназашвили И.Х. Строительные материалы, изделия и конструкции (справочник). -М., Высшая школа, 1990. -496 с.

114. Наука о бетоне. Физико-химическое бетоноведение / В.Рамачандран, Р.Фельдман, Дж.Боуэден / пер. с англ. Т.И.Розенберг, Ю.Б.Ратиновой. - М.: Стройиздат, 1986. -280 с.

151. Невиль А.М. Свойства бетона / Пер. с англ. под ред. Ф.М.Иванова. - М.: Стройиздат, 1972. -344 с.

116. Некрасов, В.В. Кинетика гидратации у цементов различных типов / В.В. Некрасов // Журнал прикладной химии АН СССР. -1948. -Т.XXI. -Вып. 3.

117. Нернест П. Воздействие мороза на бетон / В кн.: IV конгресс по химии цемента. -М.: Стройиздат, 1964.

118. О возможности применения некоторых отходов фармацевтической промышленности в растворах и бетонах / В.И.Калашников, И.А.Иванов, О.В.Тараканов, В.С.Демьянов // Работоспособность композиции строительных материалов в условиях воздействия различных эксплуатационных факторов. - Казань, 1985. -С.53-61.

119. Оев А.М., Каримов М.Ш., Каримов Б.Б., Махкамов К.М. Исследование композиционного вяжущего на основе госсиполовой смолы // Труды ТТУ, Серия «Транспорт и дорожное хозяйство». -Душанбе, 1999. -С.43-47.

120. Опыт применения модифицированного лессом СДБ в бетоне/ А.Шарифов, Т.Дусмуродов, М.Н.Голубев, Г.Камолов // Бетон и железобетон. - 1988. -№3. -С.15-16.

121. Орипов Г.О. Инженерно-геологические свойства четвертичных пород г.Душанбе / В кн. «Инженерно-геологическая характеристика горных пород Таджикистана». -Душанбе: «Дониш», 1978. -С.21-63.

122. Павленко С.И., Бессонов А.В. Использование отходов ГРЭС в бетонах // Бетон и железобетон. -1987. -№ 5. -С.25-26.

123. Пантелеев А.С., Колбасов В.М. Цементы с минеральными добавками-микронаполнителями // Новое в химии и технологии цемента / Тр. совещ. по химии и технологии цемента. -М., 1962. -С.155-164.

124. Панферов С.П. К вопросу о причинах разрушения цементного камня при испытании на морозостойкость // Тр. НИИСФ. -1974. -№ 9 (XXIII). -С.45-49.

125. Паримбеков Б.П. Строительные материалы из минеральных отходов промышленности. -М.: Стройиздат, 1978. -202 с.

126. Пауэрс, Т.К. Физическая структура портландцементного теста. Химия цемента / Т.К. Пауэрс; под ред. Тейлора. -М.: Стройиздат, 1969.

127. Повышение эффективности бетона химическими добавками / В.Г.Батраков, В.Б.Ратинов, Н.Ф.Башлыков и др. // Бетон и железобетон. -1988. -№9. -С.27-29.

128. Подвальный А.М. Стойкость бетона в напряженном состоянии в агрессивных средах // Коррозия железобетона и методы защиты. - М.: Стройиздат, 1960. -С.125-134.

129. Полак А.Ф. // Докл. АН СССР. -т.274. -№3. -1984. -С.647-651.

130. Полак А.Ф. Теория гидратации вяжущих веществ // Труды НИИ-Промстроя, 1976. -С.54-89.

131. Попов К.Н., Шмуров И.К. Физико-механические испытания строительных материалов: Учебник. - М.: Высшая школа, 1984. -208 с.

132. Пособие по производству работ при устройстве оснований и фундаментов (к СНиП 3.02.01-83) / НИИОСП им. Н.М.Герсеева. -М.: Стройиздат, 1986. -576 с.

133. Протокол 2Ф-8/30 совещания у заместителя Председателя Совета Министров Тадж. ССР Председателя Госстроя Тадж.ССР т. Г.Ф.Муравьева. - Душанбе, 25 июня 1988. -2 с.

134. Пулатов З.П., Канцельский И.С., Милоградская А.И. Магнезиально-сульфатная коррозия минералов портландцементного клинкера и малоалюминатных портландцементов // Магнезиально-сульфатная и кислотная коррозия цемента // Под ред. И.С.Канцельского. -Ташкент, 1971. -С.4-64.

135. Ратинов В.В., Розенберг Т.И. Добавки в бетон. -М.: Стройиздат, 1989. -207 с.

136. Ратинов В.В., Иванов Ф.М. Химия в строительстве. -М., 1986. -220 с.

137. Ребиндер М.А. и др. VI конгресс по химии цемента, т. 2, кн. 1. -М.: Стройиздат, 1976. -С.58-64.

138. Румшицкий Л.З. Математическая обработка результатов эксперимента: Справочное руководство. - М.: Наука, 1971. -192 с.

139. Рыбьев И.А. Строительные материалы на основе вяжущих веществ. - М., 1978. -309 с.

140. Саввина, Т.М. О влиянии минералогического состава и дисперсности цемента на физико-механические свойства и морозостойкость асбестоцемента /

Т.М. Саввина, П.Н. Соколов // Тр. НИИ Асбестоцемента. – М., 1962. – Вып. 13. – С.56-60.

141. Саидов Д.Х. Кинетика изменения прочности цементсодержащих композиций под влиянием экстрагируемых веществ растительного происхождения // Естественные и технические науки. -2011. -№4(54). –С.532-537.

142. Саидов Д.Х. Теплопроводность строительных материалов на основе растительных отходов // Естественные и технические науки. -2011. -№4(54). – С.82-86.

143. Саидов Д.Х. Кинетика изменения прочности цементсодержащих композиций под влиянием экстрагируемых веществ растительного происхождения // Вестник Кыргызско-Российского славянского университета. -2011. – том. 11. -№9. –С.154-157.

144. Саидов Д.Х., Комилов А.Х. Влияние вибрации на формирование бетонной смеси и кинетики изменения физико-технических свойств цементных бетонов // Материалы Междунар. конф. «Современная химическая наука и ее прикладные аспекты» (г.Душанбе, 25-27 октября 2006 г.). –Душанбе, 2006. – С.120-125.

145. Саидов Д.Х., Комилов А.Х. Механохимический синтез заполнителей для огнестойких бетонов из вторичных минеральных ресурсов // Материалы Республиканской научно-практической конференции «Прогрессивные методы производства», посвященной 35-летию кафедры «Технология машиностроения, металлорежущие станки и инструменты» ТТУ имени акад. М.С.Осими. - Душанбе, 2009. –С.143-147.

146. Сквалецкий Е.П., Хасанов И.Р. К вопросу о формировании свойств лёссовых пород Южно-Таджикской депрессии // В кн.: Труды международного симпозиума по литологии и генезису лёссовых пород. -Т. 1. -Ташкент, 1970. – С.312-320.

147. Скрамтаев В.Г. Экономия цемента в бетоне путем замены части цемента молотыми добавками // Цемент.-1939.-№ 9. – с.24-26.

148. Скрыльников В.П. Бетон и "белая смерть" бетона // Гидротехническое строительство. -1933. -№1. -С.7-9.

149. СНиП 2.02.01-83. Основания здания и сооружений / Госстрой СССР. -М., 1985. -39 с.

150. Соломатов В.И., Выровой В.Н., Литвяк В.И. Наполненные цементы и бетоны и перспектива их применения на предприятиях стройиндустрии Молдавской ССР.- Кишинев, 1986. -67 с.

151. Состав, структура и свойства цементных бетонов/ Горчаков Т.И. и др. - М.: Стройиздат, 1976. –231 с.

152. Стойкость заполнителей и бетонов в некоторых эксплуатационных средах // Создание и исследование новых строительных материалов / Т.В.Кучаренко, Н.З.Тизе, В.Н.Чашкина, И.А.Фыдченко. – Томск, 1986. –С.26-29.

153. Структура и свойства бетонов / А.Е.Шейкин, Ю.В.Чеховский, М.И.Бруссер. -М.: Стройиздат, 1979. –343 с.

154. Ступаченко П.П. Влияние структурной пористости гидротехнического бетона на его свойства и долговечность / Сб. тр. НИИЖБ. -М.: Стройиздат, 1966. -С.67-84.

155. Ступаченко П.П. Структурная пористость и проницаемость цементного камня в бетоне // Изв. вуз. Строительство и архитектура. -1958. -№3. – С.85-88.

156. Сулейманов А.Т., Жакимбеков Ш.К. Коррозионная стойкость цементов с добавками отходов цветной металлургии // Строительные материалы из промышленных отходов Казахстана. -М., 1985. -С.51-58.

157. Тахиров И.Г., Абдуллаев А.У. Опыт уплотнения лёссовых просадочных грунтов в условиях Средней Азии энергией глубинных взрывов с предварительным замачиванием // Энергетическое строительство. -1985. -№1. -С.63-66.

158. Тахиров М. Бетоны с применением ацетоноформальдегидных олигомеров: Автореф. дис. ... докт. техн. наук. - М., 1989. -43 с.

159. Тахиров И.Г., Купайи Г.Д., Ашуров О.С. Определение фильтрационных параметров пород в зоне аэрации. –Душанбе: ТаджикНИИНТИ, 1992. -120 с.

160. Тахиров М., Мамаджонов А.У., Соломатов В.И. Оптимизация состава бетонной смеси с добавкой АЦФ и минеральными наполнителями // Архитектура и строительство Узбекистана. -1985. -№4. -С.7-10.

161. Тейлор Х. Химия цемента / Пер. с англ. –М., 1998. -235 с.

162. Техногенные ресурсы минерального строительного сырья / Е.С.Туманов, А.Н.Цибизов, Н.Т.Блоха и др. -М.: Недра, 1991. -298 с.

163. Технология бетона, строительных изделий и конструкций: Учебник / Ю.М. Баженов и др. –М.: Изд-во АСВ, 2004. –256 с.

164. Удачкин И.Б. Использование отходов промышленности на предприятиях Министерства строительных материалов УССР // Строительные материалы. -1986. -№3. –С.17-19.

165. Физико-химические основы формирования структуры цементного камня / Под ред. А.Г.Шпыновой. –Львов: Изд-во Львовского гос. ун-та, 1981. – 160 с.

166. Физико-химические основы формирования структуры цементного камня / Под ред. Л.Г.Шпыновой.-Львов: Вища школа, 1975. - 157 с.
167. Халикулов А.И., Ибрагимов М.Н. Химия в строительстве. – Ташкент: Узбекистан, 1993. –136 с.
168. Хейфец Л.И., Неймарк А.В. Многофазные процессы в пористых средах. -М: Химия, 1982. -320 с.
169. Хигерович М.И., Байер В.Е. Гидрофобно-пластифицирующие добавки для цементов, растворов и бетонов. -М.: Стройиздат, 1979. -126 с.
170. Чиаев Т.И. Использование отходов горнодобывающей отрасли в системе Минстройматериалов СССР - Использование отходов и попутных продуктов для изготовления строительных материалов. -1977. -№1. -С.3-6.
171. Чистов, Ю.Д. Элементы нанотехнологии в производстве бетонов на основе минеральных вяжущих веществ / Ю.Д.Чистов, А.С.Тарасов // Строительные материалы, оборудование и технологии 21 века. –2007. –№6. –С.75-77.
172. Шарифов А. Состав и свойства коррозионностойких цементсодержащих композиций с использованием эффективных химических и минеральных добавок: Автореф. дисс... докт. техн. наук. –Ташкент, 2004. –51 с.
173. Шарифов А. Состав и свойства коррозионностойких цементсодержащих композиций с использованием эффективных химических и минеральных добавок: дисс. на соискание ученой степени докт.техн.наук. -Ташкент, 1995. –334 с.
174. Шарифов А. Цементно-волластонитовые вяжущие и химические добавки для повышения стойкости бетона в агрессивных средах. – Душанбе: Дошиш, 1994. – 284 с.
175. Шарифов А., Ормонова Р.А. Смешанные цементы на основе обычного клинкера с минеральными добавками из местного сырья // Докл. АН Республики Таджикистан. -1997. –т.XI. -№11-12. -С.56-58.
176. Шарифов А., Саидов Д.Х. Коррозионностойкость бетона на обычном цементе с минерально-химическими добавками из отходов некоторых производств // Докл. АН Республики Таджикистан. –1998. –т.XLI. -№1-2. -С.71-75.
177. Шарифов А., Саидов Д.Х., Гайбуллоева З.Х. Моделирование процессов коррозии бетона / Моделирование в материаловедении. –Одесса, 1998. –С.58-60.
178. Шарифов А. Применение модифицированного СДБ в составе бетона // Сб. трудов «Проблемы повышения производительности труда в строительстве и промышленности строительных материалов». -Душанбе: Ирфон, 1986. -С.3-6.
179. Шарифов А., Камолов Г. Исследование цементно-волластонитсодержащих бетонов // Докл. АН Тадж. ССР. -1987. -Т.XXIII. -№4. -С.250-253.

180. Шарифов А., Камолов Г. Применение волластонита в составе цементных вяжущих и бетонов // Докл. АН Тадж. ССР. -1987. -Т.XXX. -№7. -С.465-467.

181. Шарифов А., Камолов Г. Применение отходов флюоритового производства в составе цементных бетонов / Докл. АН Тадж. ССР. -1989. -№ 9. -С.611-614.

182. Шарифов А., Камолов Г. Твердение волластонитсодержащих бетонов в различных условиях // Архитектура и строительство Узбекистана. -1967. -№10. -С.36-38.

183. Шарифов А., Фатхуллаева Н.Х. Регулирование водопотребности и сроков схватывания цементов введением в их состав некоторых добавок // Изв. Вузov: Строительство. -1992. -№5-6. -С.93-96.

184. Шах Тахир, Касимов И.К., Тахиров М.К. Золобетон с добавкой САФА // Архитектура и строительство Узбекистана. -1964. -№5. -С.28-29.

185. Шмитько Е.И., Черкасов С.В. Управление плотностью прессованных материалов путем рационального использования потенциала поверхностных и капиллярных сил // Строительные материалы. -1993. -№8. -С.26-29.

186. Шнейдерова В.В. О нормировании шероховатости бетонной поверхности // Вып. 24: Исследования в области защиты бетонных и железобетонных конструкций в суровых климатических и агрессивных условиях. -М, 1977. -С.87-90.

187. Шпынова, Л.Г. Микроструктура и прочность портландцементного камня. -Львов: Изд-во Львовского гос. ун-та, 1966. -102 с.

188. Шукин Е.Д., Оляшко Е.А. и др. // Докл. АН СССР. -т.213. -1973. -С.155.

189. Шукин Е.Д., Перцев А.В., Амелин Е.А. Коллоидная химия. -М.: МГУ, 1982. -348 с.

190. Эдельман Л.И., Соминский Д.С., Кончиков Н.В. Исследование распределения пор по размерам в цементном камне // Коллоидный журнал. -1961. -№2. -С.121-124.

191. Экономическая эффективность использования вторичных ресурсов в производстве строительных материалов. -М.: Стройиздат, 1988. -344 с.

192. Эльдаров Ф.Г. Теплопроводность неводных растворов солей // ЖФХ. -1960. -Т.34. -вып. 6. -С.1205-1211.

193. Юнг В.Н. Об агрессивном действии морской воды и о цементах для морских сооружений // Цемент. -1947. -№10. -С.5-7.

194. Юнг В.Н. Об использовании карбонатных пород в качестве добавки к портландцементу // Промышленность строительных материалов. -1940. -№2. -С.27-34.

195. Avvakumov E.G., Senna M., Kosova N.W. Soft Mechanochemical Synthesis a Basis for New Chemical Synthesis a Basis for New Chemical Technologies. - Kluwer Academic Publishers, 2001.

196. Bansal T.K., Singh Mohinder, Bed: R.B.L / Effect of concrete // Trans. SAEST - 1988.23, №2-3. -p.279-280.

197. Beskow G. Erdfließen und Strukturboden der Hochgebirge im Lichte der Frosthebung // Geol. Eoreningens. Stockholm, -1930. -Bd.52, -S.622-638.

198. Correns C.W. Zur Geochemie der Diagenese // Geochemia et Cosmochemia Ada. -1970, -vol.1, -№1. -p.49-54.

199. Ditcher A. Über Strukturboden im Riedengebirge. Ein Beitrag um Bodenfrosts- und Lössproblem. -Z. Deutsche geol. Ges., 1973, Bd. 8H3 S.113-127.

200. Elliswill: on E. Production and Utilization of fly ash Concr. Prcd. -1986. - №10. -p.36-37.

201. Etude sur l' utilisation de badase de baqase de canne a sure et de sciure de bois en briqueterie // L' industrie ceramique. -1984. -№783(5) -334-335.

202. Fan X., Zeng G., Luo C. etc. Thermal conductivity of SiGe/Si and Si-GeC/Si superlattices and Thier application to thermoelectric / Thermionic Cooling. Abstracts of the 14th symposium on thermophysical properties June 25-30, 2000, Boulder, Colorado, USA. -p.538.

203. Hauser, G. und Karl Gertis. Kenngrößen des instationären Wärmeschutzes von Außenbauteilen. Jn: Berichte aus der Bauforschung 103. (1971).

204. Howell Zlound H.PFA. Cement nozmal. site concrete-a detailed 25 year ol/d report // Ashtech 84. 2ht. Conf. Ash. Technol and Market, London. Sept.16-21, 1984.

205. Kobuliev Z.V. About Agricultural Solid Waste Using in Construction / Kobuliev Z.V., Nazriev G.B., Yakubov S.E. // Ecological Journal of Armenia. - 2003. - 1 /3/. - p.126-128.

206. Kobuliev Z.V. Modeling of process of karring heat and account of heat conductivity of composite materials / Kobuliev Z.V., Sharifov A.Sh., Safarov M.M. // ICCE/6, Sixth annual international conference on composites engineering. - Orlando, Florida, 1999. -p.761-762.

207. Kobuliev Z.V., Odinaev Kh.S. Thermal conduction of material on the basis of scraps depending on humidity and density // 15-International conference on temperature majoring. - Germany, Bonn, 1999. -p.361.

208. Kobuliev Z.V., Saidov J.Ch., Muhamadiev M.S. Komilov A.Ch. On reological study of fresh cement paster (Dushanbe power) (Proceedings) // 7 TPC. - Dundee, 2005. -p.212-219.

209. Kobuliev Z.V. About Agricultural Solid Waste Using in Construction / Kobuliev Z.V., Nazriev G.B., Yakubov S.E. // Ecological Journal of Armenia. -

2003. - 1 /3/. - p.126-128.

210. Kraftmacher Ia.A. The modulation method for measuring specific heat // High Temper.-High Pressures. -1973. -V.5. -p.433-454.

211. Kusuda T. Fundamentals of Building Heat Transfers, 1977, vol 82, №2.

212. Mebed M.M., Yurchak R.P., Filippov L.P. Measurement of the thermophysical properties of electrical conductors at high temperatures // High Temper. - High Pressures. -1973. -V.5. -p.253-260.

213. Mschedlow-Petrosian O.P., Polak A.F. // Silikattechnik. -22. -1971. -H2. - S.19.

214. Powers T.C. The air requirement of frost resistant Concrete. Highway Research Board, Proc. v. 29, Washington, 1989.

215. Reeres C.M. The use of ground granulated blast furnace slag to produce durable concrete// Improv. Concr. Durab.Proc.Semin. London, 8 May, 1985, p.76-95.

216. Safarov M.M., Naimov A.A., Kobuliev Z.V. Automatization systems for definitions heat conductivity solids materials. Method monotonous regime // ITCC 27 and ITES15. - USA, Oak Ridge. 26-29 October 2003.

217. Scholz Werner. Scholz Hans comment on the durability of concrete // IZ-Fachber. 1985, 109, № 2, p.918-919, 921-922, 924-927.

218. Seelman M.M., Zhang F., Sun X.D., Zuo L. Microstructure and fracture toughness of iron particle toughened alumina matrix composites. JCCE/7. -July 2-8, 2000, Denver, Colorado. -P.783.

219. Sharifov A. Concrete of cement-vollastonite for corrosion-resistant constructions.-13 International Baustofftagung, Weimar. -1997. - bend 2. -2. - 0319-2-0329.

220. Thermophysical properties of matter. The TPRC Data series. V.4. Heat capacity / Eds. Touloukian Y., Ho C.Y.- № 4; IFI/Plenum, 1970. -P.135-139.

221. Umweltenq durch ökologisch e Bau-und Sciedlungsweisen. Bauverlag Gmb H, Wiesbaden und Berlin, 1984, -276 p.

222. Wang G.S., Zheng Z.Z., Geng L., Wang D.Z., Iao C.K. Plastic deformation of SiCw/6061Al composites. JCCE/7. -July 2-8, 2000, Denver, Colorado. - p.905.

223. Zaripova M.A., Kobuliev Z.V., Tagoev S., Safarov M.M. Modeling of process of carrying heat and account of heat conductivity of complex composite materials. -USA, Florida, 1999.

224. Zitvan G.G. Further. Study of part: culate admixturee for enhced, freeze-thaw resistance of concrete // I.Amer.Cohcr.Lanst. 1985, 82, №B. -p.724-730.

225. Zowton R. Mexican Wollastonitis, Ceramics. -1966. -№211. -p.17.

Перечень условных обозначений и сокращений

В работе применены следующие условные обозначения и сокращения:

РФА – рентгенофазовый анализ

ДТА – дифференциально-термический анализ

Å – Ангстрем (внесистемная единица длины: $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ м}$)

°С – градус стоградусной шкалы Цельсия

t – температура обжига, °С

W – формовочная влажность и влажность материала, %

П – число пластичности

$\rho_{\text{ср}}$ – средняя плотность, кг/м^3

$R_{\text{сж}}$ и $R_{\text{изг}}$ – предел прочности при сжатии и изгибе, МПа

F (Мрз) – марка по морозостойкости

М – марка цемента

В – водопоглощение, %

λ – коэффициент теплопроводности, $\text{Вт/(м} \cdot ^\circ\text{С)}$

РВК – растительно-вяжущая композиция

РЛК – растительно-лессовой композиции

СЖ (СЖС) – сверхжесткие смеси

Ж (ЖС) – жесткие смеси

П (ПС) – подвижные смеси

ХД – химические добавки

ОПФ – отходы производства флюорита

МЛСТ – модифицированный лигносульфонат технический

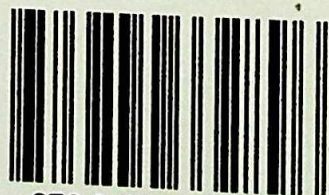
ЩЭСХ – щелочной экстракт стеблей хлопчатника

Монография посвящена проблемам повышения коррозионностойкости бетонов на основе цемент- и гипсосодержащих композиций. В ней рассмотрены физико-химические и технологические основы структурообразования строительных материалов при воздействии агрессивных сред. Особое внимание уделено выявлению механизмов структурообразования бетонов при участии минерально-химических добавок, их влияния на физико-химические и технические свойства вяжущих материалов. Установлено возможность получения энерго- и ресурсосберегающих материалов и конструкций из коррозионностойких цементных композиций со смешанными минерально-химическими добавками из отходов некоторых производств. Предложены рекомендации по определению коррозионностойкости цементсодержащих композиций с минерально-химическими добавками. Монография предназначена для специалистов в области производства строительных материалов, изделий и конструкций, научных работников, аспирантов и может служить в качестве учебного пособия для студентов технических ВУЗов строительного профиля. Научный редактор монографии доктор технических наук, профессор Кобулиев З.В.



Джамшед Саидов

Саидов Д.Х.- 1966 г.р., кандидат технических наук, доцент, специалист в области производства строительных материалов, технологии и организации строительства, автор более 100 научных работ, в том числе 1 монографии и 1 авторского свидетельства СССР на изобретение, награжден Почетной грамотой Республики Таджикистан в 2002 году.



978-3-8443-3289-6