

На правах рукописи

ХИЖИНКОВА Елена Юрьевна

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ЗОЛОПОРТЛАНДЦЕМЕНТА
ИЗ ВЫСОКОКАЛЬЦИЕВЫХ ЗОЛ ТЭЦ С ОБЕСПЕЧЕНИЕМ
ДЕСТРУКТИВНОЙ БЕЗОПАСНОСТИ МАТЕРИАЛОВ**

**05.17.11 - “Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов”**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание
ученой степени кандидата технических наук

Барнаул 2007

Работа выполнена на кафедре “Строительные материалы” Алтайского государственного технического университета имени И.И. Ползунова

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Овчаренко Геннадий Иванович

Официальные оппоненты: доктор технических наук
Себелев Иван Михайлович

доктор технических наук, профессор
Павленко Станислав Иванович

Ведущая организация: Новосибирский государственный
архитектурно-строительный университет
(Сибстрин)

Защита состоится «13» ноября 2007 года в 10 часов на заседании диссертационного совета К 212.004.06 в Алтайском государственном техническом университете по адресу: 656038, г. Барнаул, пер. Некрасова 64, ауд. № 304 (химический корпус).

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова

Автореферат разослан «11» октября 2007 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к.х.н., доцент

Напилкова О.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Увеличение темпов жилищного строительства в рамках реализации программы «Доступное жилье» привело к дефициту цемента и значительному повышению его стоимости. Полная загрузка всех имеющихся мощностей цементных заводов не может устранить нехватку вяжущего в ближайшие годы. Распространение помольных комплексов малой и средней производительности на территории заводов ЖБИ может существенно ослабить возникшую проблему.

Производство многокомпонентных цементов – экономически оправданный путь в сложившейся обстановке. Наилучшей добавкой для подобных цементов является высококальциевая зола ТЭЦ, эффективность которой в 1,5 – 1,8 раза выше по сравнению с доменными граншлаками. Однако проведенные ранее исследования до конца не выявили главные закономерности равномерности изменения объема (РИО) камня из зольных вяжущих, что определяет долговечность золосодержащих материалов. Опасность цементно-зольных вяжущих заключается в том, что, выдерживая испытание на равномерность изменения объема кипячением лепешек по ГОСТ 310.3 – 76, часть из них может не выдерживать автоклавного контроля удлинения стандартных образцов по ГОСТ 25818 – 91. Проблема усугубляется сегодня еще и тем, что на ряде ТЭЦ (Красноярские, Братская, Новосибирская, Барнаульская) стали преимущественно сжигаться угли только Ирша-Бородинского разреза. Зола последних, как известно, может содержать повышенное количество MgO и значительно усложнять проблему бездеструктивного твердения золоматериалов.

Работа выполнялась в рамках Федеральной программы «СТАРТ 06» (государственный контракт №4407р / 6584 от 29.06.2006).

Целью работы является выявление причин, способствующих проявлению неравномерности изменения объема в золопортландцементях (ЗПЦ) и разработка способов их устранения.

Задачи исследования.

1. Провести сравнительный анализ фазового состава камня из цементно-зольных вяжущих и сформулировать гипотезу о равномерности изменения его объема.

2. Выявить причины неравномерности изменения объема цементно-зольного камня в различных условиях твердения, разработать методику выявления destructively-опасных зол и дать предложения по совершенствованию технологии ЗПЦ.

3. Установить факторы, влияющие на активность золопортландцемента, и оптимизировать технологию его производства по параметрам и сырьевым материалам с учетом обеспечения равномерности изменения объема.

4. Проверить разработанную технологию в заводских условиях и дать предложения по ее внедрению.

Научная новизна. Методами физико-химического анализа и математической статистики установлено, что неравномерность изменения объема в цементно-зольном камне при испытании в автоклаве обусловлена совместным влиянием трех параметров: содержанием открытой свободной извести, SO₃ и свободного оксида магния золы. При этом не один из указанных факторов в отдельности не описывает достоверно величину удлинения камня в автоклаве.

- Роль SO₃ золы проявляется через сложный механизм дополнительного замедления гидратации свободных оксидов CaO и MgO, обусловленный синтезом эттрингитоподобных AF_t фаз.

- Быстрое замещение AF_t - фаз моногидросульфатоалюминатами (AF_m – фазы) наряду со связыванием свободной извести золы в гидросиликаты кальция в присутствии

активного кремнезема устраняет неравномерность изменения объема камня золопортландцемента.

- В присутствии активного кремнезема в ЗПЦ – камне уже в нормальных условиях твердения в отдаленные сроки формируются равновесные гидросиликаты кальция в виде гиrolита.

- Равную прочность исходного портландцемента и золопортландцемента обеспечивает дополнительный помол компонентов (около 40 % прироста прочности), уплотнение камня за счет поздней гидратации свободной извести золы (около 25 %) и формирование дополнительного количества этtringитоподобных AF_t фаз из алюминатов и алюмоферритов золы (около 35 %).

Практическая значимость.

- На основе полученной модели зависимости удлинения камня автоклавированных ЗПЦ и характеристик золы, разработан способ выявления деструктивно-опасных зол по содержанию в них свободной извести, SO_3 и свободного оксида магния.

- Для обеспечения РИО золопортландцементного камня предложено вводить добавки, содержащие активный кремнезем. Разработан способ определения количества добавки в ЗПЦ (заявка на патент № 2007134858).

- Установлены оптимальные параметры технологии ЗПЦ по содержанию в нем высококальциевой золы, минеральной добавки и энергии помола (заявка на патент № 2007134801).

Реализация работы. Проведены заводские испытания результатов исследования на ЗАО «БКЖБИ-2». Разработан технологический регламент ТР 5745-002-01299069-2007 на производство золопортландцемента из высококальциевых зол от сжигания бурых углей Канско-Ачинского бассейна на ЗАО «БКЖБИ-2» и проект технических условий ТУ 5733 – 001 – 94986869 – 2007 на золопортландцемент из высококальциевой золы от сжигания Канско-Ачинских углей.

В настоящее время осуществляется строительство помольного комплекса производительностью 30 тыс. тонн ЗПЦ в год на складе добавок цеха № 6 ЗАО «БКЖБИ-2».

На защиту выносятся:

- Теоретическое обоснование и экспериментальное подтверждение закономерностей равномерности изменения объема золопортландцементного камня и способы ее обеспечения.

- Закономерности формирования фазового состава ЗПЦ камня и его влияние на РИО.

- Установленные факторы, обеспечивающие равную прочность золопортландцемента по сравнению с исходным цементом.

- Результаты оптимизации составов и технологии ЗПЦ с обеспечением РИО.

- Результаты заводской апробации и внедрения технологии ЗПЦ.

Апробация работы. Основные положения диссертации докладывались и обсуждались на X Академических чтениях РААСН «Достижения, проблемы и перспективные направления развития теории и практики строительного материаловедения», г. Казань, 2006 г; на XIII Международном семинаре Азиатско - Тихоокеанской академии материалов (АТАМ) “Строительные и отделочные материалы, стандарты XXI века”, г. Новосибирск, 2006 г.; а также на ежегодных научно-технических конференциях студентов, аспирантов и профессорско-преподавательского состава АлтГТУ, г. Барнаул 2003 – 2007 гг.

Публикации. Результаты исследований изложены в 13 научных публикациях, в том числе в 2 статьях в центральных рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК РФ, 2 заявках на патент РФ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, общих выводов, содержит 170 страниц машинописного текста, 21 таблицу, 75 рисунков, список литературы из 143 источников и 4 приложения.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность работы и дается её общая характеристика, сформулированы цель, научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе приводится анализ литературы, посвященной особенностям технологии и свойств золосодержащих вяжущих на основе высококальциевых зол. В работах А.В. Волженского, С.М. Рояка, Э.Г. Оямаа, М.А. Савинкиной, С.И. Павленко, Г.И. Овчаренко, В.К. Козловой, Р.А. Назирова, В.Ф. Завадского, А.А. Безверхова, М.В. Балахнина, Г.С. Меренцовой, В.Л. Свиридова, Л.Г. Плотниковой, В.М. Каракулова, Е.И. Аллилуевой, В.В. Патрахиной, К.П. Черных и многих других, широко освещаются особенности химического, минералогического состава высококальциевых зол (ВКЗ), приводятся статистические взаимосвязи между их составом и свойствами и показывается возможность применения этих зол в составе смешанного вяжущего.

Высококальциевые золы характеризуются наличием в них значительного количества свободного оксида кальция в виде пережога, зачастую приводящего к возникновению деструктивных процессов в уже сформированной структуре камня. Поэтому отдельное внимание авторов уделяется изучению деструктивных явлений в цементно-зольном камне, влияющих на долговечность золосодержащих материалов, и причин, их обуславливающих. Однако среди влияющих факторов исследователями часто контролировалась только свободная известь золы.

Наиболее полно цементно-зольная система для ЗПЦ была изучена В.В. Патрахиной. Однако при изучении золопортландцементов не проводились испытания ЗПЦ камня при автоклавной обработке с давлением водяного пара 2,1 МПа с гарантированной гидратацией периклаза, и не были до конца вскрыты причины и способы обеспечения РИО.

В результате проведенного анализа литературных источников были сформулированы выводы и **рабочая гипотеза** о совместном влиянии свободных CaO , MgO и SO_3 высококальциевой золы на возникновение и развитие деструктивных процессов в золопортландцементном камне.

Во второй главе приводится описание методик, применявшихся в исследованиях, а также характеристики использованных материалов.

Рациональным химическим анализом в исходной высококальциевой золе и получаемых золопортландцементов (ЗПЦ) определяли содержание свободного оксида кальция ($\text{CaO}^{\text{своб}}_{\text{сумм}}$), разделенного на открытый ($\text{CaO}^{\text{св}}_{\text{откр}}$) и закрытый ($\text{CaO}^{\text{св}}_{\text{закр}}$), свободного оксида магния ($\text{MgO}_{\text{своб}}$), серного ангидрида (SO_3) и содержание оксида кальция, связанного в силикаты и алюминаты. С применением оригинальных методик определяли основность золы по количеству кислоты, нейтрализованной золой и температурному эффекту ранней гидратации золы ΔT . При исследовании фазового состава были использованы: дифференциально-термический анализ (ДТА), совместно с методом дифференциальной термогравиметрии (ДТА-DTG), рентгенофазовый анализ (РФА), инфракрасная спектроскопия (ИКС). Рентгенофазовый анализ проводился методом съемки образца в порошкообразном состоянии на дифрактометре ДРОН-3, условия съемки: излучение $\text{CuK}\alpha$, напряжение на трубке 24 кВ. Метод ДТА осуществлялся с применением дериватографа фирмы «Paulik – Paulik - Erdey» в

неокислительной среде, которая создавалась закрытым тиглем, параметры съемки: верхний температурный предел – 1000 °С, скорость – 10 град/мин.

Статистическую обработку экспериментальных данных проводили на компьютере с помощью программы "STATISTICA 6.0" в составе пакета прикладных программ Math Cad.

Испытание собственных деформаций золопортландцементного камня проводилось по ГОСТ 25818-91 путем обработки (запаривания) в автоклаве при давлении 2,1 МПа образцов-призм размером 2,5x2,5x28,0 см, изготовленных из цементно-зольного теста нормальной густоты. Также была произведена оценка удлинения ЗПЦ камня после интенсификации твердения при ТВО применительно к использованию ЗПЦ в условиях заводов ЖБИ.

В работе применялись портландцементы М400 Д20 Искитимского и Голухинского цементных заводов, а также высококальциевые золы от сжигания Канско-Ачинских углей в парогенераторах с жидким шлакоудалением, отобранные с 2003 по 2006 гг на Барнаульской ТЭЦ-3. Эти золы представляют собою обожженную минеральную часть бурых углей Ирша-Бородинского разреза Канско-Ачинского бассейна. Полученные в ходе исследования характеристики проб зол свидетельствуют о колебаниях их свойств в широком диапазоне: начало схватывания изменяется в пределах от 5-7 минут до 1 часа 30 минут и конец – от 140 минут до 2 часов 20 минут, остаток на сите № 008 колеблется от 1,6 до 14,2 %. Температурный эффект ранней гидратации (критерий ΔT) изменяется от 0,1 до 7 °С. Содержание свободной открытой СаО находится в пределах от 1,17 до 7,45 %; закрытой свободной извести - от 0,41 до 2,8 %, суммарной свободной извести - от 2,08 до 8,6 %; свободного MgO – от 1,5 до 5,1 % и SO₃ – от 1,27 до 5,72 %.

Испытания проводились на вяжущих, изготовленных путем совместного помола портландцемента и высококальциевой золы в лабораторной шаровой мельнице по методике Гипроцемента, и бетонах на основе полученных ЗПЦ.

В третьей главе приводятся особенности формирования фазового состава золопортландцементного камня, в том числе с добавкой микрокремнезема. Подтверждается влияние механической активации на значительное ускорение процессов гидратации. Рентгенограмма *молотого золопортландцемента в 3-х суточном возрасте* практически идентична немолотому цементно-зольному вяжущему через 1 год твердения в нормальных условиях. При сравнении с немолотой системой в том же 3-х суточном возрасте в молотых составах наблюдается значительное уменьшение интенсивности линий, относящихся к свободному СаО: $d/n = (2.77; 2.398; 2.28; 1.693) \cdot 10^{-8}$ мм, периклазу: $d/n = (2.102; 1.485) \cdot 10^{-8}$ мм, кальциту: $d/n = (3.03; 2.495; 1.625) \cdot 10^{-8}$ мм и кварцу: $d/n = (4.24; 3.34; 2,28) \cdot 10^{-8}$ мм. Практически исчезают пики, характеризующие негидратированные клинкерные минералы: алит, белит, алюминат, а также ангидрит. Увеличивается в 1,25 - 1,3 раза интенсивность линий портландита Са(ОН)₂: $d/n = (4.93; 3.109; 2.626; 1.925; 1.792) \cdot 10^{-8}$ мм. Фиксируются линии, которые можно идентифицировать как гидросиликаты кальция типа CSH (I и II): $d/n = (12.485; 5.318; 4.906; 2.858; 2.207; 1.823) \cdot 10^{-8}$ мм.

Анализ кривых комплексных термограмм *молотых золопортландцементов* (рисунк 1) в сравнении с термограммами немолотых цементно-зольных систем показывает значительное увеличение эндоэффекта в области до 100 °С, характеризующегося удалением адсорбционной влаги и потерей воды гелевидной составляющей, свидетельствует о значительном увеличении фаз, находящихся в коллоидном состоянии в молотых системах. Об этом можно судить и по большой потере массы - 9.91 % на кривой DTG в интервале до 250 °С. Четко выраженный эндоэффект в области 120 °С можно объяснить присутствием в камне *на 3 сутки* большого количества этtringи-

топодобной AF_t фазы. В **поздние сроки** появляется эндоэффект, характеризующий некоторое содержание моносульфата AF_m (178°C). В этом же интервале ($140 - 150^\circ\text{C}$) отмеченный эндотермический эффект связан с потерей адсорбированной воды тоберморитового геля. Влияние помола в цементно-зольных вяжущих проявляется и в эндоэффекте (интервал температур $440 - 480^\circ\text{C}$), соответствующем разложению гидроксида кальция. В молотой системе исчезает ступенчатый эндоэффект, присутствующий в немолотых вяжущих и объясняемый разной закристаллизованностью гидроксида кальция в смешанной цементно-зольной системе. Температура дегидратации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 475°C (аналогично цементной термограмме) свидетельствует о более крупнокристаллических частицах портландита. Также по полученным данным ДТА можно идентифицировать разложение CaCO_3 – небольшой эндоэффект (814°C), дальнейшую дегидратацию гидросиликатов кальция C-S-H - $600 - 700^\circ\text{C}$, разложение коксовых остатков золы в неокислительных условиях (933°C).

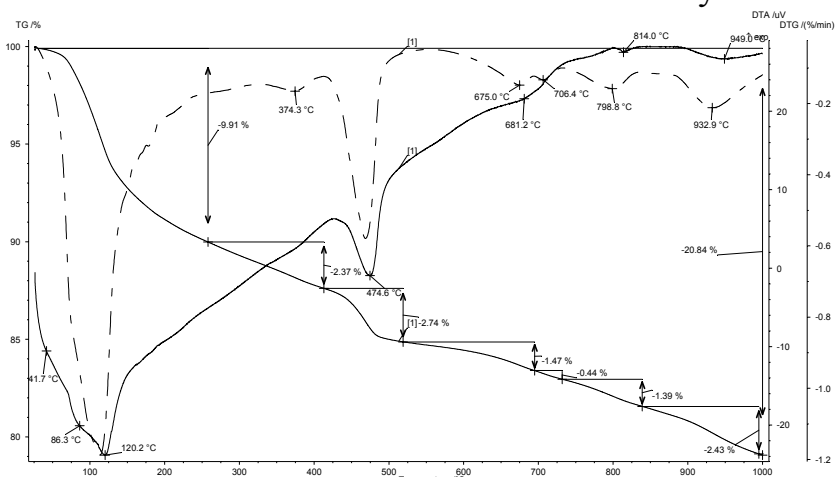


Рисунок 1 - Термограмма продуктов гидратации золопортландцемента через 3 суток нормального твердения

При дальнейшей гидратации, в **возрасте 3 месяцев** по данным РФА отмечается уменьшение интенсивности линий периклаза и кварца. Это может быть объяснено как частичной аморфизацией кварца в результате помола, так и медленным химическим взаимодействием с известью. Соответственно, уменьшаются интенсивности линий CaO и $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Увеличивается содержание гидросиликатов кальция. Продолжают фиксироваться пики, характерные для этtringита: $d/n = (9.72; 8.86; 5.602; 4.705; 4.417; 3.878; 3.663; 3.278; 3.246; 2.487 \text{ и другие}) \cdot 10^{-8}$ мм, наряду с линиями моногидросульфатоалюмината кальция $\text{C}_3\text{ACaSO}_4\text{H}_{12}$: $d/n = (4.705; 3.986; 3.663; 2.866; 2.196; 2.06; 1.91; 1.663) \cdot 10^{-8}$ мм. Присутствие на рентгенограмме линий этtringита, даже в столь отдаленные сроки твердения, можно объяснить замедлением перехода AF_t в AF_m – фазу.

Анализируя рентгенограмму **золопортландцемента с микрокремнеземом в возрасте 3 суток** (рисунок 2, № 1), можно отметить две основные закономерности: значительное уменьшение содержания гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$, что объясняется активным взаимодействием выделяющейся извести с микрокремнеземом и связыванием ее в гидросиликаты кальция типа CSH (I и II), которые фиксируются на рентгенограмме: $d/n = (12.6; 9.77; 5.277; 4.925; 3.06; 2.399; 2.815; 2.4; 2.00; 1.67) \cdot 10^{-8}$ мм. Вторая отличительная особенность этой системы, связанная с первой, - это ускоренная перестройка AF_t в AF_m – фазу, которая подтверждается уменьшенной интенсивностью линий, характерных для этtringита: $d/n = (9.77; 5.616; 3.88; 3.665; 2.771; 2.569; 2.186; 2.032; 1.623) \cdot 10^{-8}$ мм и значительным количеством пиков МГСАК: $d/n = (8.916; 2.867; 2.75; 2.61; 2.452; 2.327; 2.197; 2.054; 1.9; 1.819; 1.58; 1.54) \cdot 10^{-8}$ мм.

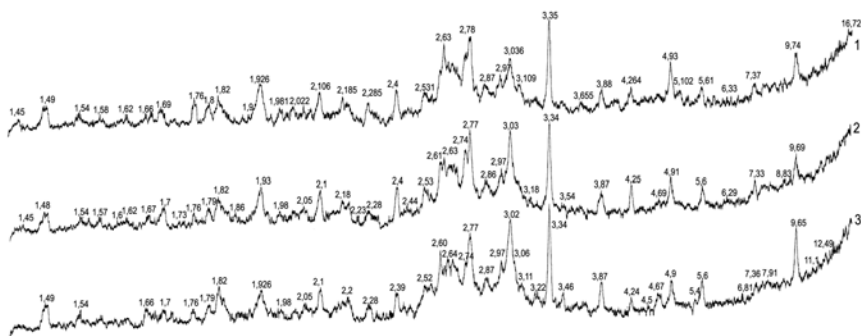


Рисунок 2 - Рентгенограммы золопортландцементного камня с добавкой микрокремнезема, гидратированного в течение 3 суток (1), 3 месяцев (2) и 1 года (3) нормального твердения

При анализе рентгенограмм ЗПЦ с микрокремнеземом в отдаленные сроки: **3 месяца** и, особенно, **1 год** (рисунок 2, № 3) обнаружилось значительное количество линий, которые можно отнести не только к частично закристаллизованным CSH (I и II), но и к гидросиликатам, имеющим кристаллическую структуру и образующихся, в основном, в гидротермальных условиях, в частности, гиролиту $C_2S_3H_2$: $d/n = (9.65; 7.91; 6.514 4.25; 3.157; 3.02; 2.648; 2.58; 2.52; 2.29; 1.94) \cdot 10^{-8}$ мм.

Данные дифференциально-термического анализа подтверждают ускоренный переход AF_t в AF_m – фазу и значительно большее образование гидросиликатов кальция уже на ранних сроках при гидратации **ЗПЦ с добавкой микрокремнезема**.

Данные ИК-спектроскопии подтверждают изложенные закономерности, полученные по результатам ДТА и РФА. Как свидетельствует анализ ИК – спектров **введение в молотую систему микрокремнезема** изменяет характер полос поглощения золопортландцемента в области, характерной для гидросиликатов кальция и этtringита (1109 см^{-1}). Значительное усиление интенсивности валентных колебаний Si – O с максимумом при 973.9 см^{-1} на **3 сутки** и особенно, при 972.3 см^{-1} на **3 месяца** (рисунок 3), свидетельствует не только о существенном увеличении C – S – H фазы, но и совпадает с колебаниями кристаллических гидросиликатов – гиролита, тоберморита, ксонотлита. На появление кристаллических гидросиликатов в поздние сроки также может указывать появление колебаний в области $607.6 - 642.3 \text{ см}^{-1}$.

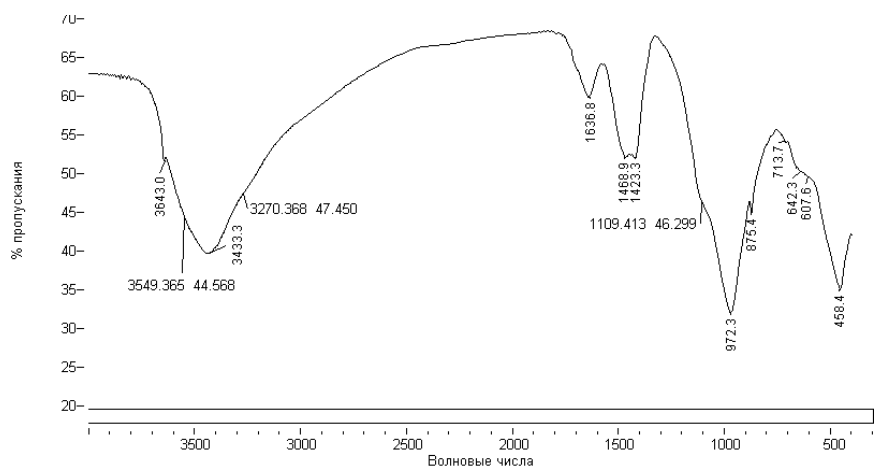


Рисунок 3 - ИК-спектры поглощения золопортландцементного камня с микрокремнеземом, гидратировавшего в течение 3 месяцев нормального твердения

В четвертой главе изучены собственные деформации золопортландцементного камня при испытании на равномерность изменения объема в автоклаве при 2,1 МПа,

установлено влияние исходных свойств высококальциевых зол на величину удлинения золопортландцементов, разработан метод выявления деструктивно-опасных зол, предложены мероприятия по устранению избыточных деформаций камня и по совершенствованию технологии ЗПЦ.

Анализ ранее проведенных исследований долговечности золопортландцементного камня по его морозостойкости и атмосферостойкости, показал возможность увеличения уровня предельно допустимого удлинения образца в автоклаве до 2,5 % без негативных последствий на прочность и долговечность.

Как показали наши исследования, только около 75 – 80 % зол имеют удлинение, не превышающее 2,5 %. Высокоактивные золы, содержащие повышенное количество свободных CaO, MgO и SO₃, вызвали удлинение до 10 - 12 %, приведя к значительному искривлению и растрескиванию образцов.

В связи с этим необходимо было установить влияние исходных свойств высококальциевых зол на величину удлинения золопортландцементов в автоклаве для оперативного управления технологическим процессом.

Однопараметрические зависимости удлинения образцов после автоклавирования и после пропаривания от свойств исходных зол, показали не слишком высокие коэффициенты корреляции (таблица 1).

Таблица 1 - Коэффициенты парных линейных корреляций между величиной удлинения камня из ЗПЦ при испытании на равномерность изменения объема и составом, свойствами ВКЗ

Линейные удлинения	Состав и свойства высококальциевых зол											
	ТНГ, %	Нач. схв., мин.	Кон. схв., мин.	Ост. 008, %	S _{уд} , см ² /г	Δ T, °C	ППП, %	CaO ^{св} откр, %	CaO ^{св} закр, %	CaO ^{св} сумм, %	SO ₃ , %	MgO _{св} , %
Δ L, % (после автоклава)	0,46	-0,04	-0,10	-0,24	-0,15	0,33	-0,06	0,58	-0,30	0,52	0,41	0,24
Δ L, % (после ТВО)	-0,16	-0,11	-0,20	-0,58	0,05	0,25	-0,27	0,75	0,02	0,74	0,44	0,67

Наибольшее влияние на деформации золоцементного камня при автоклавировании, как оказалось, оказывает содержание не свободного оксида магния, а свободного CaO, как открытого (r=0,58 в автоклаве и r=0,75 при ТВО), так и суммарного (r=0,52 в автоклаве и r=0,74 при ТВО). Данная зависимость подтверждает положительный эффект от введения «кислых» добавок, связывающих свободную известь в результате пуццолановых реакций.

Найденные далее двухпараметрические зависимости удлинения от состава и свойств ВКЗ выявили то, что наибольшее влияние на величину удлинения золопортландцементного камня как после автоклавирования, так и после ТВО оказывает в основном содержание свободных оксидов кальция и магния, а также содержание серного ангидрида (рисунки 4, 5 и таблица 2), совместно с другими факторами.

$$\Delta L = 0,45\text{CaO}^{\text{св}}_{\text{откр}}{}^2 + 3,23(\text{SO}_3)^2 - 2,43\text{CaO}^{\text{св}}_{\text{откр}} \cdot \text{SO}_3 + 3,6\text{CaO}^{\text{св}}_{\text{откр}} - 8,68\text{SO}_3 + 5,57, \\ r = 0,94 \quad (1)$$

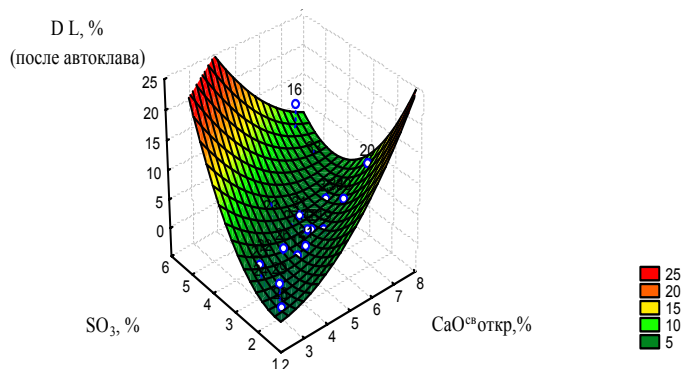


Рисунок 4 - Зависимость удлинения камня из ЗПЦ после автоклава от количества свободной открытой извести и серного ангидрида в ВКЗ

Ранее исследователи связывали деструктивные явления в затвердевшем цементно-зольном камне, в основном с объемным расширением мертвообожженного $MgO_{своб}$ и $CaO_{своб}$ при их высоком содержании в вяжущем. Полученные результаты подтверждают предположения о влиянии на процессы деструкции в затвердевшем камне образования эттрингитоподобных фаз (рисунок 4). Увеличение содержания как свободной извести, так и серного ангидрида в золе, способствует образованию повышенного количества гидросульфоалюминатов кальция, что приводит к значительным удлинениям и деформациям камня из ЗПЦ в автоклаве.

$$\Delta L_{авт} = 0,54CaO^{своткр}{}^2 + 0,01MgO_{своб}{}^2 - 0,28CaO^{своткр} \cdot MgO_{своб} - 3,36CaO^{своткр} + 1,16MgO_{своб} + 5,92, \quad r = 0,73 \quad (2)$$

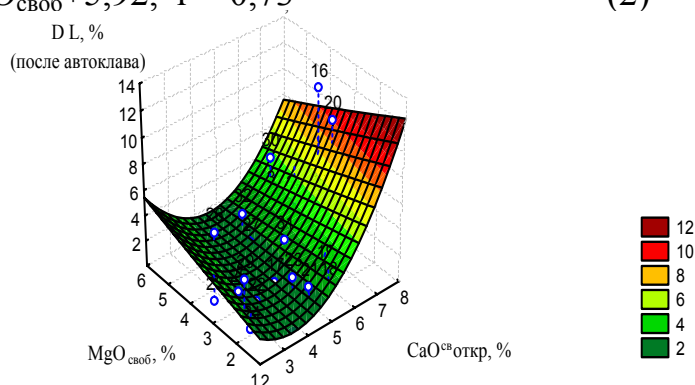


Рисунок 5 - Зависимость удлинения ЗПЦ при испытании в автоклаве от количества свободной открытой извести и свободного оксида магния

Поэтому использование многопараметрической модели вида $y = f(CaO^{своткр}, SO_3, MgO_{своб})$ позволило получить практически функциональную зависимость собственных деформаций золопортландцементного камня в автоклаве от состава исходной золы с коэффициентом корреляции $r = 0,98$:

$$\Delta L = 0,59(CaO^{своткр})^2 + 3,56(SO_3)^2 + 0,156(MgO_{своб})^2 - 1,06CaO^{своткр} - 20,04SO_3 - 10,81MgO_{своб} - 1,03 CaO^{своткр} \cdot SO_3 + 3,98 SO_3 \cdot MgO_{своб} + 1,46 CaO^{своткр} \cdot MgO_{своб} - 0,6 CaO^{своткр} \cdot SO_3 \cdot MgO_{своб} + 35,24 \quad (3)$$

Найденная зависимость позволила разработать методику выявления деструктивно-опасных зол и предложить мероприятия, гарантирующие устранение деструктивных явлений в процессе твердения материалов на основе золопортландцемента.

Методика выявления деструктивно-опасных зол включает в себя входной контроль каждой вновь поступающей партии высококальцевой золы по основным параметрам: содержание открытого свободного оксида $CaO^{своткр}$, серного ангидрида SO_3 и свободного оксида магния $MgO_{своб}$; расчет величины удлинения золопортландцементного камня из данной пробы золы по установленной зависимости (3).

Для гарантированного обеспечения бездеструктивного твердения материалов на основе ЗПЦ, были разработаны *варианты устранения* избыточных собственных деформаций золоцементного камня. В качестве корректирующих мероприятий по уменьшению удлинения и деструкции в ЗПЦ вводились активные и инертные минеральные добавки в виде микрокремнезема (МК), доменного граншлака (ДГШ), каменноугольной золы (КУЗ) и кварцевого песка, а также изменялись параметры технологии ЗПЦ: снижалось содержание золы и осуществлялся помол вяжущего с повышенными затратами энергии. Наиболее эффективным является введение активных минеральных добавок, которое позволило снизить деструкцию в несколько раз. Наилучшие результаты дает введение микрокремнезема, в котором содержится до 90 % активного SiO₂. Так, удлинение образцов на пробе золы № 20 снижается с 9,81 % до 1,99 % при использовании в качестве добавки МК и до 2,7 % при использовании доменного граншлака.

Таблица 2 – Уравнения и коэффициенты корреляций двухпараметрических взаимосвязей между величиной удлинения ЗПЦ при испытании на равномерность изменения объема в автоклаве и составом, свойствами ВКЗ

	$\Delta L = f$ (состав и свойства ВКЗ)	Коэффициент корреляции r	Уравнение регрессии
1	$\Delta L = f(\text{ТНГ}; \text{CaO}^{\text{CB}}_{\text{откр}})$	$r=0,95$	$\Delta L_{\text{авт}} = 0,1\text{ТНГ}^2 + 0,24\text{CaO}^{\text{CB}}_{\text{откр}}{}^2 + 0,3\text{ТНГ} \cdot \text{CaO}^{\text{CB}}_{\text{откр}} - 5,83\text{ТНГ} - 8,64\text{CaO}^{\text{CB}}_{\text{откр}} + 84,9$
2	$\Delta L = f(\Delta T; \text{CaO}^{\text{CB}}_{\text{откр}})$	$r=0,81$	$\Delta L_{\text{авт}} = -0,18\Delta T^2 + 0,05\text{CaO}^{\text{CB}}_{\text{откр}}{}^2 + 0,55\Delta T \cdot \text{CaO}^{\text{CB}}_{\text{откр}} - 2,4\Delta T - 1,27\text{CaO}^{\text{CB}}_{\text{откр}} + 6,32$
3	$\Delta L = f(\text{ТНГ}; \text{Кон.схв.})$	$r = 0,84$	$\Delta L_{\text{авт}} = 0,434\text{ТНГ}^2 + 0,0004\text{Кон.схв.}^2 - 0,035\text{ТНГ} \cdot \text{Кон.схв.} - 18,65\text{ТНГ} + 0,78\text{Кон.схв.} + 202,14$
4	$\Delta L = f(\text{CaO}^{\text{CB}}_{\text{сум}}; \text{SO}_3)$	$r=0,92$	$\Delta L_{\text{авт}} = 0,62\text{CaO}^{\text{CB}}_{\text{сум}}{}^2 + 3,33\text{SO}_3^2 - 2,65\text{CaO}^{\text{CB}}_{\text{сум}} \cdot \text{SO}_3 + 1,44\text{CaO}^{\text{CB}}_{\text{сум}} - 5,78\text{SO}_3 + 5,01$
5	$\Delta L = f(\text{Нач.схв.}; \text{CaO}^{\text{CB}}_{\text{откр}})$	$r = 0,83$	$\Delta L_{\text{авт}} = -0,001\text{Нач.схв.}^2 + 0,6\text{CaO}^{\text{CB}}_{\text{откр}}{}^2 + 0,03\text{Нач.схв.} \cdot \text{CaO}^{\text{CB}}_{\text{откр}} - 0,05\text{Нач.схв.} - 5,5\text{CaO}^{\text{CB}}_{\text{откр}} + 11,94$
6	$\Delta L = f(\text{ТНГ}; \Delta T)$	$r = 0,82$	$\Delta L_{\text{авт}} = 0,17\text{ТНГ}^2 - 0,07\Delta T^2 + 0,42\text{ТНГ} \cdot \Delta T - 8,76\text{ТНГ} - 9,1\Delta T + 113,97$
7	$\Delta L = f(\text{Кон.схв.}; \text{CaO}^{\text{CB}}_{\text{откр}})$	$r = 0,78$	$\Delta L_{\text{авт}} = -0,0002\text{Кон.схв.}^2 + 0,57\text{CaO}^{\text{CB}}_{\text{откр}}{}^2 + 0,01\text{Кон.схв.} \cdot \text{CaO}^{\text{CB}}_{\text{откр}} + 0,04\text{Кон.схв.} - 4,75\text{CaO}^{\text{CB}}_{\text{откр}} + 9,41$
8	$\Delta L = f(\text{ТНГ}; \text{SO}_3)$	$r = 0,76$	$\Delta L_{\text{авт}} = 0,04\text{ТНГ}^2 + 0,08(\text{SO}_3)^2 + 0,28\text{ТНГ} \cdot \text{SO}_3 - 2,23\text{ТНГ} - 6,08\text{SO}_3 + 30,38$
9	$\Delta L = f(\Delta T; \text{CaO}^{\text{CB}}_{\text{сум}})$	$r = 0,76$	$\Delta L_{\text{авт}} = -0,09\Delta T^2 + 0,035\text{CaO}^{\text{CB}}_{\text{сум}}{}^2 + 0,68\Delta T \cdot \text{CaO}^{\text{CB}}_{\text{сум}} - 3,28\Delta T - 1,49\text{CaO}^{\text{CB}}_{\text{сум}} + 8,25$
10	$\Delta L = f(\text{ТНГ}; \text{Нач.схв.})$	$r = 0,74$	$\Delta L_{\text{авт}} = 0,232\text{ТНГ}^2 + 0,002\text{Нач.схв.}^2 - 0,08\text{ТНГ} \cdot \text{Нач.схв.} - 8,21\text{ТНГ} + 1,73\text{Нач.схв.} + 70,8$
11	$\Delta L = f(\Delta T; \text{SO}_3)$	$r = 0,69$	$\Delta L_{\text{авт}} = 0,23\Delta T^2 + 1,4(\text{SO}_3)^2 - 0,77\Delta T \cdot \text{SO}_3 + 0,95\Delta T - 5,79\text{SO}_3 + 8,5$
12	$\Delta L = f(\Delta T; \text{MgO}_{\text{своб}})$	$r = 0,66$	$\Delta L_{\text{авт}} = 0,13\Delta T^2 + 0,3\text{MgO}_{\text{своб}}{}^2 + 1,03\Delta T \cdot \text{MgO}_{\text{своб}} - 3,35\Delta T - 4,44\text{MgO}_{\text{своб}} + 12,19$

Назначение состава золопортландцемента (количества АМД) осуществляют исходя из расчетного значения удлинения (при $\Delta L \geq 2,5 \%$) по установленной нами зависимости: $MД \geq a \cdot \Delta L - b$, (4)

где МД – содержание активной минеральной добавки, %;

ΔL – величина линейного удлинения камня из ЗПЦ в автоклаве, %;

a – коэффициент, равный 1,01 – 1,43;

b – коэффициент, равный 1,56 – 2,86.

Причем, с увеличением линейного удлинения коэффициенты a и b повышаются.

В пятой главе произведена оценка вклада различных факторов в активность золопортландцемента и оптимизирована технология его производства.

По результатам фазового анализа было выделено 3 фактора, которые, предположительно, влияют на конечную прочность готового золопортландцемента, суммарно обеспечивая активность ЗПЦ, равную активности обычного бездобавочного цемента: 1) дополнительный помол смеси цемента и высококальциевой золы; 2) влияние поздней гидратации свободной извести золы, уплотняющей камень; 3) влияние дополнительно образующихся этtringита и этtringитоподобных фаз в цементно – зольной системе.

Для оценки *влияния помола* производилось сравнение прочности немолотых: контрольного беззольного цемента, цементно-зольного и цементно-песчаного вяжущих, в которых третья часть цемента заменена на высококальциевую золу или инертный в нормальных условиях кварцевый песок. И этих же систем, молотых с энергией 75 %. Превышение прочности золопортландцемента над прочностью немолотого цементно-песчаного вяжущего составляет 1,8 – 1,95 раза. Этот эффект складывается из влияния дополнительного помола и составляющих золы, как вяжущего. Влияние дополнительного помола (его доля) может быть определена по разности между не молотыми и молотыми составами. Усредненно эта разность для всех вяжущих составляет 35 - 45 %. Это и есть прирост прочности в процентах от дополнительного помола.

На следующем этапе исследований выявлялась роль *свободного оксида кальция* ($CaO_{своб}$) на прочностные показатели золопортландцемента. В процессе исследований были смоделированы составы с содержанием извести от 2 до 8 %, обожженной при температурах 1000; 1200 и 1400 °С. Третья часть цемента заменялась инертным материалом – песком или скрытогидравлическим (моделирующим стекло золы) – доменным гранулированным шлаком. За контроль принимался состав с содержанием извести 0 %.

При нормальном твердении композиции цемент – песок – известь прочность выше контрольной на 10 – 35 % показывают составы с содержанием извести, находящейся в состоянии пережога, в количестве менее 3 %. Нормально обожженная известь, добавленная к портландцементу, лишь ухудшает прочность, так как замедляет гидратацию основных клинкерных минералов – алита C_3S и белита C_2S . При **твердении в процессе ТВО** (рисунок 6) зависимость повышения прочности от температуры обжига при малом содержании CaO становится более очевидной. При этом с увеличением количества извести, находящейся в состоянии пережога, прочность заметно снижается. Это объясняется тем, что, как и в золе, гашение пережженной извести в условиях интенсификации твердения вызывает значительное объемное расширение, сопровождающееся деструктивными явлениями в уже сформированной структуре цементного камня. При дальнейшем твердении после ТВО даже небольшое содержание пережога ухудшает прочность на 20-30 %.

В системе с доменным граншлаком, моделирующим стеклофазу золы, зависимости, найденные ранее, сохраняются и становятся еще более выраженными.

Обобщая полученные результаты, можно выделить положительный эффект оптимального содержания свободной извести в количестве до 4 % в приросте прочности вяжущего, составляющий до 22 % от прочности контрольного безизвесткового состава при твердении в нормальных условиях и до 30 % при твердении в условиях ТВО.

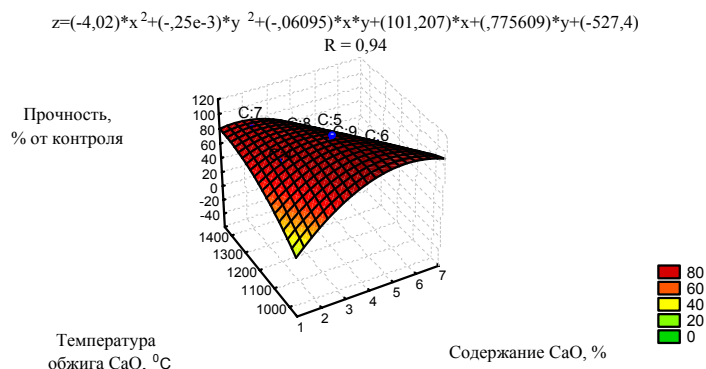


Рисунок 6 – Зависимость прочности вяжущего (ПЦ 65 % + Кварцевый песок) после ТВО от содержания извести и температуры её обжига

Для моделирования *влияния дополнительного количества этtringита*, образующегося, как известно, при гидратации ВКЗ, содержащей до 20-40 % алюмоферритной фазы, до 15 % алюминатов кальция и до 5-8 % SO_3 , на прочность ЗПЦ, 5 % - 15 % портландского цемента заменяли глинозёмистым в связи с тем, что глинозёмистый цемент представлен преимущественно низкоосновными алюминатами (CA и CA_2), содержание которых в золе может колебаться в пределах 8 – 15 %. Дополнительно для образования этtringита вводился гипсовый камень $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

Анализируя составы с различным содержанием глинозёмистого цемента и гипса, можно отметить, что *при твердении в условиях ТВО* практически у всех составов прочностные показатели равны или превышают показатель контрольного образца. В «лучшем» составе прочность превышает контрольную на 23 %. При твердении данных систем *в нормальных условиях* отмечается увеличение прочности образцов на первые сутки в прямо пропорциональной зависимости от содержания глинозёмистого цемента. На 28-е сутки уже можно выделить оптимум содержания гипса от 4,5 – 6 %, превышение которого вызывает деструкцию в затвердевшем камне (рисунок 7).

Повышение прочности в оптимальных составах можно объяснить особенностями фазообразования. Большая доля этtringитоподобных AF_t – фаз способствует быстрому формированию ранней прочности. Однако синтез AF_t – фаз должен завершиться до приобретения камнем жесткости. Иначе будет отмечаться его разрушение. Кроме этого, оптимальное содержание AF_t , способствует формированию более плотной структуры камня, содержащего весь комплекс фаз, включающий и гель C-S-H.

Таким образом, доля влияния этtringитоподобных AF_t – фаз в общем приросте прочности золопортландцемента по сравнению с ПЦ составляет около 35 %.

Суммируя вышеизложенное можно отметить, что на конечную прочность золопортландцемента оказывают влияние сразу несколько факторов, в комплексе повышая прочность немолотого вяжущего в 1,8 – 1,95 раза. Считая этот прирост прочности за 100 %, можно условно выделить влияние помола, составляющий 40 %, влияние поздней гидратации свободной извести золы – около 25 % и влияние образования этtringитоподобных фаз – оставшиеся 35 % прироста прочности.

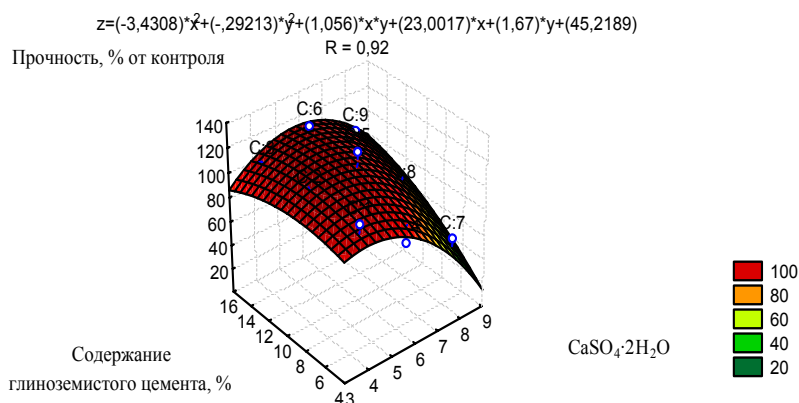


Рисунок 7 – Зависимость прочности смешанных вяжущих на 28 сутки НУ от содержания глиноземистого цемента и двухводного гипса

Оптимизация технологии ЗПЦ осуществлялась по двум направлениям: нахождение наиболее эффективных энергии помола и дозировки золы.

Для изучения *влияния энергии помола* на активность ЗПЦ, был осуществлен совместный помол смеси портландцемента и высококальциевой золы в различных соотношениях с затратами энергии 50, 100, 150 % от энергии на стандартный помол клинкера и двухводного гипса на портландцемент. Найденные взаимосвязи (таблица 3) прочности ЗПЦ в различные сроки твердения позволяют выявить оптимальную энергию помола при определенном содержании высококальциевой золы.

Таблица 3 - Уравнения регрессии и коэффициенты корреляции зависимостей прочности золопортландцементного вяжущего в различные сроки твердения от содержания высококальциевой золы и энергии помола

	Сроки твердения ЗПЦ	Коэффициент корреляции r	Уравнение регрессии
1.	1 сутки твердения в НУ	r = 0,78	$R_{1 \text{ сут НУ}} = 0,098\text{BK}^2 - 0,015\text{E}^2 - 0,045\text{BK} \cdot \text{E} - 2,4\text{BK} + 4,01\text{E} - 10,94$
2.	3 сутки твердения в НУ	r = 0,88	$R_{3 \text{ сут НУ}} = -0,13\text{BK}^2 - 0,003\text{E}^2 + 0,001\text{BK} \cdot \text{E} + 7,18\text{BK} + 0,306\text{E} - 0,38$
3.	7 сутки твердения в НУ	r = 0,80	$R_{7 \text{ сут НУ}} = -0,12\text{BK}^2 - 0,005\text{E}^2 - 0,003\text{BK} \cdot \text{E} + 7,316\text{BK} + 0,04 \text{E} - 0,38$
4.	28 сутки твердения в НУ	r = 0,98	$R_{28 \text{ сут НУ}} = -0,21\text{BK}^2 + 0,002\text{E}^2 + 0,01\text{BK} \cdot \text{E} + 10,94\text{BK} - 0,62\text{E} - 0,07$
5.	твердение в условиях ТВО	r = 0,99	$R_{\text{ТВО}} = -0,22\text{BK}^2 + 0,001\text{E}^2 + 0,015 \text{BK} \cdot \text{E} + 11,88 \text{BK} - 1,08 \text{E} - 0,002$
6.	твердение в условиях ТВО + 28 суток НУ	r = 0,79	$R_{\text{ТВО}+28 \text{ сут}} = -0,07\text{BK}^2 - 0,003 \text{E}^2 - 0,02 \text{BK} \cdot \text{E} + 4,87 \text{BK} + 1,09 \text{E} - 0,54$

Примечание: BK3 – содержание высококальциевой золы, %

E – энергия помола портландцемента и золы, %

Исходя из данных главы 4, оптимальное содержание золы для обеспечения бездеструктивного твердения ЗПЦ, как правило, не должно превышать 30 – 35 %. Тогда требуемая дополнительная энергия совместного помола будет составлять 75 – 100 %.

Далее оценивалось *влияние схемы введения* высококальциевой золы в состав цементов и бетонов. Отдельно молотая зола с затратами энергии 0, 50, 100, 150 и

200 % вводилась в перемешиваемый цемент или бетон. Оптимальные параметры по содержанию золы и энергии помола, полученные при различных способах получения золосодержащего вяжущего совпадают, однако, при отдельном помоле золы прочность, независимо от затрат энергии, не превышает прочности контрольных образцов как в вяжущих системах, так и при испытании бетонных образцов.

Таким образом, отдельный помол золы с последующим вводом в цемент или бетон менее эффективен по сравнению с получением ЗПЦ совместным помолом.

Для *оптимизации расхода АМД* в составе ЗПЦ был проведен аналогичный эксперимент. Для нахождения оптимального содержания микрокремнезема в составе ЗПЦ его количество варьировалось от 2,5 до 7,5 %. Зависимость прочности золопортландцемента с МК от энергии помола и содержания добавки во все нормативные сроки твердения в нормальных условиях примерно одинакова. Наиболее четко эта закономерность прослеживается на 28 суток (рисунок 8).

Анализ результатов показывает, что прочность ЗПЦ, как и предполагалось, повышается с увеличением и содержания микрокремнезема, и энергии помола. При этом для получения вяжущего, не уступающего по прочности контрольному цементу, учитывая высокую стоимость микрокремнезема, достаточно вводить его около 5 %, осуществляя совместный помол с затратами энергии 50 - 75 %.

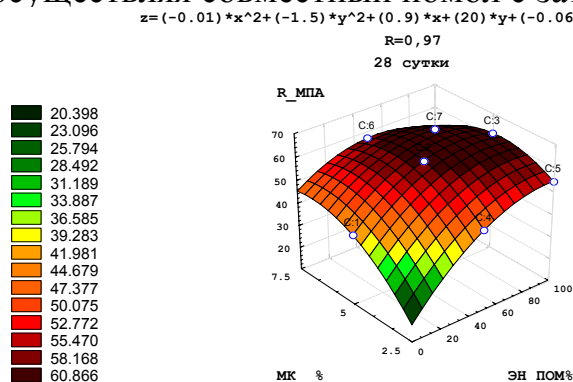


Рисунок 8 - Зависимость прочности золопортландцемента на 28 суток нормального твердения от содержания МК и энергии помола ($R_{сж}$ ПЦ=51,6 МПа).

Введение в состав ЗПЦ в качестве АМД каменноугольной золы позволяет получить прочность не ниже контроля как в нормальных условиях, так и при ТВО, однако значительного эффекта на прочностные характеристики введение КУЗ не оказывает.

Введение доменного шлака в состав золопортландцемента взамен части золы более существенно повышает его прочность, однако необходимо отметить ярко выраженную прямую зависимость прочности во все сроки нормального твердения шлакосодержащего цементно-зольного вяжущего от энергии помола, связанную с повышением реакционной способности шлака при увеличении его дисперсности. В то же время, при увеличении содержания шлака (и соответственно, уменьшении доли золы в составе ЗПЦ) прочность камня снижается, так как шлак обладает меньшей гидравлической активностью, чем высококальциевая зола.

Практически все зависимости, полученные при исследовании золопортландцементов с добавками, были воспроизведены на бетонах. Добавление микрокремнезема при нормальных условиях твердения привело к увеличению прочности образцов в сравнении с контрольным составом на 10 - 15 %, а при твердении в условиях ТВО – на 20 - 25 %. Увеличение содержания микрокремнезема также значительно повышает прочность бетонов с повышенным расходом вяжущего. Однако для достижения прочности не ниже контрольного бетона на ПЦ, так же, как и на вяжущих, дос-

таточно вводить в состав ЗПЦ 5 % микрокремнезема (взамен части цемента), производя помол с затратами энергии 75 %.

Для того чтобы прогнозировать прочность бетонов на основе ЗПЦ и корректировать его состав и свойства, были установлены статистически достоверные взаимосвязи между прочностными характеристиками ЗПЦ с минеральными добавками и составом, свойствами зол, предложена формула для определения состава ЗПЦ в зависимости от состава золы.

Анализируя полученные модели, можно сделать вывод: с увеличением свободной извести в золе прочность ЗПЦ с МК повышается, в связи с тем, что при помоле вскрывается большая часть свободной закрытой извести в золе, и CaO оказывает положительное влияние на прочность, взаимодействуя с микрокремнеземом, давая дополнительно гидросиликаты кальция. Также положительно влияет температурный эффект ранней гидратации золы ΔT , так как этот параметр характеризует активность золы: чем больше свободной извести, тем активнее зола, тем выше ΔT . Однако суммарное влияние этих параметров оказывает отрицательное воздействие на прочность камня из-за деструктивных явлений, возникающих в процессе слишком активных зол.

В шестой главе приведены результаты промышленной апробации данных лабораторных исследований. В заводских условиях ЗАО «БКЖБИ – 2» были изготовлены и испытаны тяжелый бетон марки М 200 на основе золопортландцемента состава, рассчитанного по методике, описанной в главе 4. Полученные результаты свидетельствуют о превышении прочности бетона на ЗПЦ по сравнению с контрольным на 4 % после ТВО и на 11 % при твердении в нормальных условиях, что подтверждено актом испытания тяжёлого бетона на ЗПЦ.

По результатам проведенных исследований была разработана технологическая схема производства золопортландцемента на ЗАО «БКЖБИ-2», технологический регламент ТР 5733-001-01299069-2007 на производство золопортландцемента из высококальциевых зол от сжигания бурых углей Канско-Ачинского бассейна и проект технических условий ТУ 5733 – 001 – 94986869 – 2007 на золопортландцемент из высококальциевой золы от сжигания Канско-Ачинских углей.

Экономическая эффективность производства ЗПЦ мощностью 30 тыс. тонн в год для различной стоимости портландцемента, высококальциевой золы и МК достигает 29 млн. руб. в год

В настоящее время осуществляется строительство помольного комплекса производительностью 30 тыс. тонн ЗПЦ в год на складе добавок цеха № 6 ЗАО «БКЖБИ-2».

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Методами РФА, ДТА, ИКС исследованы особенности фазообразования при гидратации золопортландцемента, в том числе с добавкой микрокремнезема. При этом показано, что введение микрокремнезема в ЗПЦ ускоряет перестройку AF_t в AF_m – фазу, способствует синтезу не только частично закристаллизованных CSH фаз, но и гидросиликатов, имеющих кристаллическую структуру и образующихся обычно только в гидротермальных условиях, в частности, гиролита. Таким образом, введение в цементно-зольную композицию микрокремнезема способствует формированию равновесных устойчивых фаз в виде указанных гидросиликатов и моногидросульфаталюминатов кальция.

2. Изучены собственные деформации ЗПЦ-камня при автоклавировании и тепло-влажностной обработке. Выявлено, что около 20 – 25 % зол вызывают значительные удлинения камня из ЗПЦ, превышающие допустимые по параметрам долговечности в 2,5 %. Установлены статистически достоверные взаимосвязи линейного удлинения

ЗПЦ - камня в процессе автоклавирования от состава и свойств высококальциевой золы. Наибольшее влияние на деформации камня из ЗПЦ оказывает суммарное воздействие свободного оксида кальция, магния и содержание серного ангидрида, связанное не только с объемным расширением пережженных СаО и MgO, но и формированием этtringитоподобных фаз.

3. Разработана методика выявления деструктивно-опасных зол и предложены мероприятия, гарантирующие устранение деструктивных явлений в процессе твердения материалов на основе золопортландцемента. Наибольшее снижение удлинения наблюдается при введении в состав ЗПЦ минеральных добавок, активно связывающих свободную известь и переводящих AF_t фазы в AF_m .

4. Произведена оценка вклада различных факторов в активность золопортландцемента. Установлено, что на конечную прочность ЗПЦ оказывают влияние сразу несколько факторов, в комплексе повышая прочность немолотого вяжущего в 1,8 – 1,95 раза. Считая этот прирост прочности за 100 %, можно условно выделить влияние помола, составляющего 40 %, влияние поздней гидратации свободной извести золы – около 25 % и влияние образования дополнительного количества этtringитоподобных фаз – оставшиеся 35 % прироста прочности.

5. Произведено сравнение прочностных свойств цементно-зольных вяжущих, изготовленных по разным технологическим схемам и найдены оптимальные параметры технологии ЗПЦ. Наиболее эффективным является получение золопортландцемента совместным помолем ПЦ и 30 – 35 % высококальциевой золы с затратами энергии на помол 75 - 100 % от энергии на стандартный помол клинкера и двуводного гипса для получения портландцемента. Введение в состав золопортландцемента минеральной добавки, связывающей известь, в частности, микрокремнезема, позволяет не только устранить избыточные деформации расширения, но и повысить прочность вяжущего и тяжелого бетона на его основе в среднем на 15 - 20 %.

6. Установлены статистически достоверные взаимосвязи между прочностными характеристиками золопортландцемента с минеральными добавками и составом, свойствами зол. Наибольшее влияние на прочность ЗПЦ с микрокремнеземом оказывает так же, как и на бездобавочный золоцемент, содержание свободной извести в золе.

7. Результаты испытаний тяжелого бетона в заводских условиях подтвердили лабораторные исследования о возможности применения золопортландцемента для промышленного производства бетонных и железобетонных изделий. Коэффициент вариации прочности бетонов не превышает 8 – 12 %.

8. По результатам проведенных исследований разработана технологическая схема производства золопортландцемента, технологический регламент ТР 5733-001-01299069-2007 на производство золопортландцемента из высококальциевых зол от сжигания бурых углей Канско-Ачинского бассейна на ЗАО «БКЖБИ-2» и проект технических условий ТУ 5733 – 001 – 94986869 – 2007 на золопортландцемент из высококальциевой золы от сжигания Канско-Ачинских углей. БКЖБИ-2 приступил к строительству помольного комплекса.

9. Расчетный экономический эффект от производства золопортландцемента на основе высококальциевой золы для КЖБИ-2 составляет до 29,2 млн. руб в год для разных схем производства и стоимости сырьевых материалов.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Овчаренко Г.И. Золопортландцементы на высококальциевых золах // Сборник тезисов докладов научно-технической конференции / Г.И. Овчаренко, **Е.Ю. Хижинкова** // Пенза, 2005. – С. 48 – 50.
2. Овчаренко Г.И. Направленное формирование микроструктуры цементного камня в современных материалах / Г.И. Овчаренко, О.В. Буйко, **Е.Ю. Хижинкова**, Ю.В. Щукина // Сборник тезисов докладов научно-технической конференции. – Белгород, 2005. – С. 61 – 68.
3. Овчаренко Г.И. Анализ продуктов гидратации зол углей КАТЭЖа методами ДТА и ДСК / Г.И. Овчаренко, Ю.В. Щукина, **Е.Ю. Хижинкова** // Ползуновский вестник. – 2006. – Вып. № 2 – 2. - С.210 – 212.
4. Патрахина В.В. Влияние технологии изготовления на состав и свойства золоцементных вяжущих / В.В. Патрахина, **Е.Ю. Хижинкова**, Г.И. Овчаренко // Сборник трудов X Академических чтений РААСН. – Казань, 2006. – С. 325 – 327.
5. **Хижинкова Е.Ю.** Влияние добавок на активность золопортландцемента / **Е.Ю. Хижинкова**, В.В. Патрахина, Г.И. Овчаренко, А.В. Ланг, А.В. Москалёв // Сборник трудов X Академических чтений РААСН. – Казань, 2006. – С. 421 – 423.
6. **Хижинкова Е.Ю.** Влияние технологии изготовления на состав и свойства золопортландцемента / **Е.Ю. Хижинкова**, В.В. Патрахина, Г.И. Овчаренко // Сборник трудов XIII Международного семинара АТАМ. – Новосибирск, 2006. – т.2. – С. 16 – 19.
7. Овчаренко Г.И. Формирование микроструктуры цементного камня в современных материалах / Г.И. Овчаренко, О.В. Буйко, **Е.Ю. Хижинкова**, Ю.В. Щукина // Сборник трудов XIII Международного семинара АТАМ. – Новосибирск, 2006. – т.2. – С. 25 – 32.
8. **Хижинкова Е.Ю.** Влияние добавок на активность золопортландцемента / **Е.Ю. Хижинкова**, В.В. Патрахина, Г.И. Овчаренко, А.В. Ланг, А.В. Москалёв // Технологии бетонов. – 2006. - №5. С. 16 – 17.
9. Овчаренко Г.И. Статистическое моделирование в технологии золоматериалов. / Г.И. Овчаренко, В.Б. Францен, В.В. Патрахина, **Е.Ю. Хижинкова**, Ю.В. Щукина // Строительные материалы. – 2006. - № 12. - С. 46 – 48.
10. **Хижинкова Е.Ю.** Перспективы устранения дефицита цемента в дорожном строительстве / **Е.Ю. Хижинкова**, Г.И. Овчаренко, А.В. Селютина, А.Н. Шелепов // Сборник трудов Всероссийской научно-практической конференции «Инновации, качество, образование – перспектива развития дорожного комплекса России». - Барнаул – 2007 г. – т.2. - С. 36 – 39.
11. Отчет по НИОКР «Разработка малоэнергоёмкого способа создания специальных цементов широкого спектра применения на основе высококальциевых зол ТЭЦ / Руководитель Г.И. Овчаренко, отв. исп. **Е.Ю. Хижинкова** / Регистрационный № 01.2.006 09758. – Барнаул, 2007. - 176 с.
12. Овчаренко Г.И. Заявка на патент № 2007134801. Способ изготовления золопортландцемента из высококальциевой золы тепловых электростанций / Г.И. Овчаренко, **Е.Ю.Хижинкова**, В.Б. Францен. Приоретет от 18.09.2007 г.
13. Овчаренко Г.И. Заявка на патент № 2007134858. Способ определения состава золоцементного вяжущего из высококальциевой золы тепловых электростанций / Г.И. Овчаренко, **Е.Ю.Хижинкова**, В.Б. Францен. Приоретет от 19.09.2007 г.