



УДК 691.328:620.193

**В.С. Изотов** – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии, организации и механизации строительства

**Казанский государственный архитектурно-строительный университет (КазГАСУ)**

## ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА С ДОБАВКОЙ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД

### АННОТАЦИЯ

Приводятся результаты теоретических и экспериментальных исследований особенностей формирования структуры и свойств механо-химически активированных смешанных вяжущих, содержащих цеолитсодержащие породы.

**V.S. Izotov** – doctor of technical sciences, professor, head of the Pulpit of the Technology, Organization and Mechanization in Construction department

**Kazan State University of Architecture and Engineering (KSUA)**

## SPECIFIC ISSUES OF STRUCTURE AND PROPERTIES FORMATION IN CASE OF PORTLANDCEMENT WITH ZEOLITE ADDITIVES

### ABSTRACT

The results of theoretical and experimental investigation of specific issues of structure and properties formation in case of portlandcement with zeolite additives are presented.

Анализ работ [1-3], посвященных проблемам получения бетона заданной прочности и долговечности, показывает, что одним из наиболее перспективных способов повышения свойств различных видов бетона является введение в его состава активных минеральных добавок (АМД), влияющих в процессе гидратации клинкера на формирование структуры и свойств цементного камня.

В качестве таких добавок экономически целесообразно использовать техногенные алюмосиликатные продукты, типичными представителями которых являются золы ТЭЦ, а также природные алюмосиликатные материалы местного значения. Среди них особый интерес представляют цеолитсодержащие породы (ЦСП), крупные месторождения которых в последнее время открыты в Среднем Поволжье. Особенности состава и структуры ЦСП, их хорошая размалываемость, значительные объемы сырьевых ресурсов служат предпосылкой для изучения их использования в технологии производства смешанных вяжущих и бетонов на их основе. ЦСП Среднего Поволжья мало изучены. Их минеральный и химический состав существенно отличается от составов других месторождений [4].

С целью обеспечения возможности расширения использования в производстве бетонных изделий и железобетонных конструкций смешанных вяжущих на основе природных АМД нами выполнен комплекс исследований, заключающийся в установлении взаимосвязи химического и минерального составов, физико-химических свойств исходных алюмосиликатных

продуктов и активизации их за счет диспергации в присутствии химических добавок, со свойствами смешанного вяжущего.

Результаты исследований основных свойств и гидравлической активности АМД природного происхождения, выполненных с использованием современных химических и физико-химических методов (ДТА, ИКС, РФА, электронная микроскопия), показали, что основные характеристики и свойства АМД-ЦСП Татарско-Шатрашанского, Городищенского (Республика Татарстан), Ульяновского и Орловского месторождений зависят не только от химического состава, но и от их структуры, минерального состава и дисперсности. По химическому составу данные виды ЦСП близки между собой и относятся к кислым АМД, обладающим пуццолановой активностью, которая зависит от их состава, дисперсности, температуры гидратации, наличия и вида активатора.

Эти породы представляют собой полиминеральный материал с малой твердостью – 3-4 по шкале Мооса, значительной пористостью 50,14-52,39% по воде и 63,9-74,5% водостойкостью при кипячении. Минеральный состав породы: по данным РКФА, представлен опал-кристобалитом от 24 до 30%, клиноптилолитом от 14 до 28%, кальцитом от 18 до 23%; монтмориллонитовым компонентом от 24 до 26% [4,5].

Серия специальных экспериментов, заключающихся в физико-химической модификации ЦСП, показала, что с повышением активного кремнезема и клиноптилолита в материале увеличивается количество связанного оксида кальция. Интенсивность связывания



СаО ЦСП, по нашим данным [4-8], обусловлена высокой адсорбционной активностью клиноптилолита и монтмориллонита, химической активностью опал-кристобалита и кальцита.

Оптимизация составов и изучение основных свойств смешанных вяжущих, полученных как раздельным помолом портландцементных клинкеров, АМД, гипса, так и в результате домола товарных портландцементов совместно с АМД, гипсом и химическими добавками, производились с применением трех- и четырехфакторных планов второго порядка на гиперкубе, близких к Д-оптимальному варианту с тремя точками в центре планов, позволяющих получить математические зависимости изменения основных свойств вяжущего (нормальная плотность-НГ, активности при пропаривании, активности при нормальном твердении и др.) от содержания АМД (10-50%), дисперсности (300-500 м<sup>2</sup>/кг), условий твердения (пропаривание при 60, 80, 90 и 100°C), содержания гипса (2-7%), сульфата натрия (0,5-2,0) и пластифицирующих добавок ЛСТ и С-3 (0,1 - 1%).

Анализ функциональных зависимостей основных свойств, полученных по результатам оптимизации состава вяжущего, показал, что НГ возрастает с увеличением их дисперсности и доли АМД в составе вяжущего. Водопотребность вяжущего, кроме того, имеет тенденцию к росту с увеличением суммарного содержания наиболее адсорбционно-активных компонентов породы (глинистых, клиноптилолита и опал-кристобалита).

Изменение водопотребности смешанного вяжущего приводит к изменению и реологических характеристик.

При увеличении дозировок ЦСП в вяжущем сокращается время начала и конца схватывания цементного теста. Это обусловлено тем, что составляющие компоненты АМД интенсивно связывают образующийся в процессе твердения Са(ОН)<sub>2</sub>, способствуя образованию низкоосновных гидросиликатов и гидроалюминатов кальция высокой степени дисперсности. Данный факт подтверждают результаты ДТА, РФА и пластометрические исследования.

Прочность смешанного вяжущего зависит от количества АМД, способа изготовления вяжущего, условий твердения, тонкости помола, наличия и вида химических добавок. Смешанное вяжущее, полученное путем совместного домола портландцемента, гипса и изучаемых видов АМД, обладает высокой активностью при пропаривании. При естественном твердении скорость набора прочности у данного вида вяжущего ниже, чем у портландцемента [6, 7].

Математические модели формирования прочности смешанного вяжущего при пропаривании в зависимости от дозировки АМД выражаются полиномом третьей степени типа:

$$\text{при } 100^\circ\text{C: } R_{\text{сж}} = 0,0007x^3 - 0,0529x^2 + 1,2476x + 26,029 \quad (1)$$

При пропаривании вяжущего при более низких температурах математическая модель формирования прочности вяжущего в зависимости от дозировки в нем АМД выражается логарифмической функцией типа:

$$\text{при } 80^\circ\text{C: } R_{\text{сж}} = -8E^{-0,5x^3} - 0,005x^2 + 0,5083x + 22,9 \quad (2)$$

$$\text{при } 60^\circ\text{C: } R_{\text{сж}} = -8E^{-0,5x^3} + 0,0093x^2 - 0,3631x + 19,957 \quad (3)$$

Результаты полученных экспериментальных данных свидетельствуют, что температура пропаривания играет существенную роль в формировании прочности цементного камня на данном виде вяжущего.

Активность вяжущего при пропаривании зависит и от его дисперсности. При этом, как это следует из анализа математических моделей формирования прочности, роль дисперсности вяжущего проявляется более существенно, чем дозировка АМД. Увеличение активности вяжущего с ростом его дисперсности обусловлено оптимальной организацией частиц и повышением их поверхностной активности. В процессе совместного домола портландцемента и АМД, особенно в присутствии ПАВ, в результате их различной твердости обеспечивается более высокая дисперсность частиц АМД, чем портландцемента. Одновременно повышается активность поверхности, как частиц цемента, так и АМД. В результате электростатического взаимодействия частиц наблюдается оптимальная организация их в пространстве, при которой каждое зерно цемента окружено со всех сторон значительно меньшими по размеру зёрнами АМД.

Математические модели формирования прочности вяжущего при пропаривании, в зависимости от его дисперсности при содержании АМД от 10 до 20%, выражаются логарифмической функцией типа:

$$\text{при АМД=10\%: } R_{\text{сж}} = 13,981\text{Ln}(x) + 26,83 \quad (4)$$

$$\text{при АМД=20\%: } R_{\text{сж}} = 16,389\text{Ln}(x) + 18,898 \quad (5)$$

Введение в состав смешанного вяжущего добавок, таких как: гипс, хлорид кальция, сульфат натрия, сульфат алюминия, ЛСТ, С-3, ГФ-215 и др. – наиболее предпочтительно при помолу. Исследования показали, что в зависимости от вида активатора, его дозировки и минерального состава АМД, прочность на сжатие цементно-песчаного раствора в этом случае увеличивается на 40-50% по сравнению с составом без активатора.

Оптимальное содержание добавок ПАВ ионогенного типа (ЛСТ и С-3), при котором наблюдается максимальный прирост прочности, зависит от дозировки АМД. Применение ЛСТ позволяет снизить водопотребность на 12-18%, а добавки С-3 – на 22-27% в зависимости от дозировки АМД.

Особенности процессов гидратации активированного смешанного вяжущего и структурообразования цементного камня, которые исследовались методами химического анализа, рН-метрии, седиментации,



контракции, калориметрии, ДТА, РФА, ИКС и электронной микроскопии. Наличие в составе смешанного вяжущего кислотных АМД, какими являются ЦСП, оказывает влияние на ход и кинетику гидратации портландцементного клинкера. При этом количество АМД по-разному влияет на образование продуктов гидролиза и гидратации клинкерных минералов в среде с пониженной щелочностью. В начальные сроки твердения смешанное вяжущее, содержащее АМД в количестве до 20 %, показывает более интенсивную контракцию, чем портландцемент, как при естественном твердении, так и при пропаривании. Увеличение доли АМД в составе вяжущего до 30 % и более приводит к уменьшению его контракции, что связано с эффектом разбавления. О скорости гидратации можно судить также и по кинетике тепловыделения вяжущего. Достижение температурного максимума на кривых гидратации смешанного вяжущего с содержанием АМД до 20 % свидетельствует об интенсификации процесса гидратации в начальный период твердения.

Изучение процессов гидратационного структурообразования смешанного вяжущего и выяснение роли АМД в этом процессе на основе современных физико-химических методов исследований позволили установить следующее.

Гидравлическая активность данных видов АМД проявляется с момента затворения вяжущего водой. ЦСП, содержащие в своем составе активный кремнезем и глинозем, становятся дополнительными источниками образования гидроалюминатов и гидросульфалюминатов кальция, образующихся в результате химической реакции с гидроксидом кальция в присутствии оптимальной дозировки гипса и формируют кристаллизационные структуры твердения, которые способствуют созданию структурной прочности в первые сроки взаимодействия вяжущего с водой. Гидравлическая активность АМД зависит не только от минерального состава, но и от степени дисперсности, температуры гидратации и содержания в системе сульфат-ионов. Повышенный объем гидратных новообразований, образующихся как за счет химического взаимодействия алюмосиликатных фаз АМД с  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и гипсом, так и за счет повышения степени гидратации клинкерной части вяжущего, способствует повышению плотности микроструктуры цементного камня и его прочности.

Конечные продукты твердения смешанного вяжущего существенно отличаются от продуктов твердения портландцемента. Принципиальным отличием, как это свидетельствует из данных ДТА, РФА и электронной микроскопии, является пониженное содержание свободного  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , высокоосновного гидросиликата кальция  $\text{C}_2\text{SH}_2$  и высокоосновного гидроалюмината  $\text{C}_3\text{AH}_6$  и наличие низкоосновных форм гидросиликатов и гидроалюминатов, а также стабильное существование в твердеющей структуре гидросульфалюминатов кальция, что положительно отражается на сульфатостойкости вяжущего и бетонов на его основе.

### Литература

1. Батраков В.Г., Каприелов С.С., Шейнфельд А.Ф. Эффективность применения ультрадисперсных отходов ферросплавного производства // Бетон и железобетон, 1989, № 8. – С. 24, 25.
2. Дворкин Л. И., Шамбан И. Б. Проектирование состава тяжелого бетона с использованием золы Бурштынской ТЭС // Бетон и железобетон, 1990, № 5. – С. 40.
3. Гальперина Т.Я., Вертопряхова Л.А., Соловьева И.А. Применение цеолитизированных пород Шивиртуйского месторождения в производстве цемента // Цемент, 1992, № 4. – С. 79.
4. Буров А.И., Тюрин А.Н., Якимов А.В., Ишкаев Т.Х., Изотов В.С. и др. Цеолитсодержащие породы Татарстана и их применение. – Казань: Изд-во «ФЭН» АН РТ, 2001. – 176 с.
5. Изотов В.С. Особенности формирования прочности бетона с повышенными дозировками золы и гипса. // Строительные материалы, 1998, № 2. – С. 16.
6. Изотов В.С., Морозова Н.Н. Смешанное вяжущее для бетонов, твердеющих при пропаривании. // Строительные материалы, 1998, № 12. – С. 19-20.
7. Изотов В.С., Кириленко О.Б. Оптимизация состава смешанного вяжущего и особенности процессов его твердения. // Цемент и его применение, 2001, № 6. – С. 25-26.
8. Герасимов В.В., Кириленко О.Б., Изотов В.С. Бетоны на смешанном вяжущем для теплофикационного строительства. // Известия вузов. Строительство, 2004, № 1. – С. 24-27.