



УДК 691.51/55

М.М. Рахимов – соискатель, начальник МУП «Казметрострой»

Кафедра строительных материалов

Казанский государственный архитектурно-строительный университет (КазГАСУ)

ВЛИЯНИЕ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ШЛАКОЩЕЛОЧНЫХ ВЯЖУЩИХ С СУЛЬФАТНАТРИЕВЫМ ЗАТВОРИТЕЛЕМ

АННОТАЦИЯ

В настоящей работе приведены результаты исследований влияния цеолитсодержащих добавок на свойства композиционных шлакощелочных вяжущих (КШЩВ) с затворителем – водным раствором сульфата натрия. Изучено влияние вида и содержания цеолитсодержащих добавок на удельную поверхность вяжущего и прочность шлакощелочного камня (при твердении в нормально-влажностных условиях и после тепловлажностной обработки).

M.M. Rakhimov – researcher, chief of MC «Kazmetrostroy»

Department of Building Materials

Kazan State University of Architecture and Engineering (KSUA)

THE INFLUENCE OF ZEOLITE CONTAINING ADDITIVES ON THE PROPERTIES OF COMPOSITIONAL SLAG-ALKALINE BINDINGS WITH SULPHATE SODIUM SOLUTION

ABSTRACT

In this work, the influence of the zeolite containing additives on the properties of compositional slag-alkaline binding with sulphate sodium solution is described. The influence of the type and content of zeolite containing additives on a specific surface knitting and durability of slag-alkaline stone is studied (under conditions of normal temperature and humidity and after processing in higher temperature and humidity conditions).

Минеральный и химический состав, особенности структуры цеолитсодержащих материалов определили эффективность их использования в качестве добавок при получении композиционных вяжущих на основе портландцемента [1], гипсовых [2], доломитовых [3], золопудцолановых [4], шлакощелочных (ШЩВ) [5]. Установлена возможность использования в качестве затворителя ШЩВ сульфата натрия, которое ранее считалось невозможным из-за низкого pH=7-8 среды, за счет повышения pH до 10-11 модифицированного цеолитсодержащими материалами ШЩВ.

Известными исследованиями [5] установлено, что значительное увеличение прочности и снижение высокообразования материалов на основе композиционных шлакощелочных вяжущих (КШЩВ) достигается при введении в них добавок цеолитовых пород с содержанием цеолитовых минералов свыше 50% и клиноптилолита не менее 40%. В настоящей работе приведены результаты исследований влияния вида и содержания различных цеолитсодержащих добавок на свойства КШЩВ с затворителем – водным раствором сульфата натрия.

Исследования проводились с получением КШЩВ на основе доменного шлака Орско-Халиловского металлургического комбината (табл.1).

В качестве цеолитсодержащих добавок (ЦД) использовались: цеолитсодержащая порода (ЦСП) Татарско-Шатранского месторождения, отход варки жидкого стекла (ОВС) из ЦСП (после прямого растворения ЦСП в щелочи NaOH), крошка синтетического цеолита (СЦ) NaX состава $Na_2O_x Al_2O_3 \cdot x \cdot 2 \dots 2,5 SiO_2$ – отход Стерлитамакского АО «Каустик». Химический состав ЦСП и СЦ приведен в табл.2. Фазовый состав ЦСП, масс. %: цеолит (клиноптилолит) – 16 ± 3 ; кальцит – 22 ± 4 ; опал-кristобалит-тридимитовая (ОКТ) фаза – 44 ± 6 ; глинистые минералы – 12 ± 2 ; кварц – 6 ± 1 . Отход варки жидкого стекла из ЦСП отличается от нее меньшим содержанием кристаллических фаз, отсутствием ОКТ-фазы и пониженным содержанием клиноптилолита.

Раздельный помол шлака до $250-300 \text{ м}^2/\text{кг}$ и ЦД в диапазоне от 100 до $800 \text{ м}^2/\text{кг}$ и их последующее смешение с содержанием ЦД от 0 до 20% позволяют получать камень вяжущего с прочностью на 30-40% меньше, чем у образцов камня вяжущего совместного помола компонентов. В связи с этим помол шлаков и ЦД производился совместно в лабораторной планетарной мельнице в течение времени, необходимого для помола шлака до удельной поверхности $300-350 \text{ м}^2/\text{кг}$.



Таблица 1

Химический состав шлака ОХМК

	Содержание в % на абсолютно сухую навеску											Mo	Ma	
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃			П.п.п.
	Шлак ОХМК	39,3-40,02	8,22-10,40	0,25-0,36	<0,1	0,36-0,47	40,00-42,02	6,26-7,60	0,44-0,58	0,39-0,66	0,01-0,04			1,27-1,45

Таблица 2

Химический состав ЦСД

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	SO ₃
ЦСП	59,5	4,7	1,4	0,04	15,3	0,8	0,06	1,0	0,2	0,01	0,06	0,05
ОВС	54,09	5,85	1,63	0,27	12,54	0,79	9,84	0,95	0,31	0,01	0,08	<0,05

Таблица 3

Удельная поверхность и гранулометрический состав КШЩВ

Состав КШЩВ	Время помола, с	S _{уд} , м ² /кг	Средний размер частиц d, мкм	Содержание фракций, %					
				0-5 мкм	5-10 мкм	10-20 мкм	20-50 мкм	50-100 мкм	100-250 мкм
				ОХМК	96	300-320	6,5	17,9	14,43
ОХМК+ 10% ЦСП	96	635-650	3,3	28,91	15,57	24,38	27,37	3,77	-
ОХМК+ 10% ОВС	96	400-410	5,0	21,19	13,3	22,31	30,86	11,26	1,08
ОХМК+ 10% ЦД	96	500-510	4,0	21,17	15,36	26,15	30,54	6,65	0,04



Затворение КШЩВ производилось водным раствором сульфата натрия плотностью при 20°C 1,15 г/см³.

На рисунке приведены результаты исследований влияния вида и содержания выбранных ЦСД на прочность камня КШЩВ после 28-суточного нормально-влажностного твердения (а) и после тепловлажностной обработки (б) по режиму 4+3+6+3 при температуре изотермического прогрева 95±5°C.

Приведенные данные показывают, что из рассматриваемых цеолитсодержащих материалов заметно влияют на прочность образцов шлакощелочного камня при сжатии после ТВО только добавки ЦСП. Оптимальное содержание добавок ЦСП составляет 5-10%, что согласуется с данными, полученными в работах Киевской школы при разработке КШЩВ с добавками цеолитовых пород. Эффект роста прочности при введении добавок в условиях твердения при ТВО уменьшается в ряду:

$$\text{КШЩВ с ЦСП} > \text{КШЩВ с ОВС} > \text{КШЩВ с СЦ} > \text{ШЩВ} \\ 4,7-4,8 > 1,54-1,85 > 1,17-1,28 > 1.$$

Причем активность ЦСП в условиях рассматриваемых вяжущих систем проявляется только в условиях твердения при повышенной температуре и влажности - ТВО. В нормально-влажностных условиях твердения прочность модифицированных вяжущих практически несущественно отличается от аналогичного показателя контрольных систем:

$$\text{КШЩВ с ЦСП} > \text{КШЩВ с ОВС} > \text{КШЩВ с СЦ} > \text{ШЩВ} \\ 1,04 - 1,10 > 1,02 > 0,96 - 0,99 > 1.$$

Согласно известным представлениям [6], механизм действия цеолитовых добавок заключается в том, что они повышают щелочность среды за счет ионообменных реакций, что ускоряет процессы диспергации шлака и формирования новообразований, и служат «затравками» для кристаллизации цеолитоподобных структур. Однако, эти выводы были сделаны при изучении КШЩВ с модификаторами, характеризующимися значительным содержанием порообразующих минералов (клиноптилолита и(или) анальцима) – 42-70%.

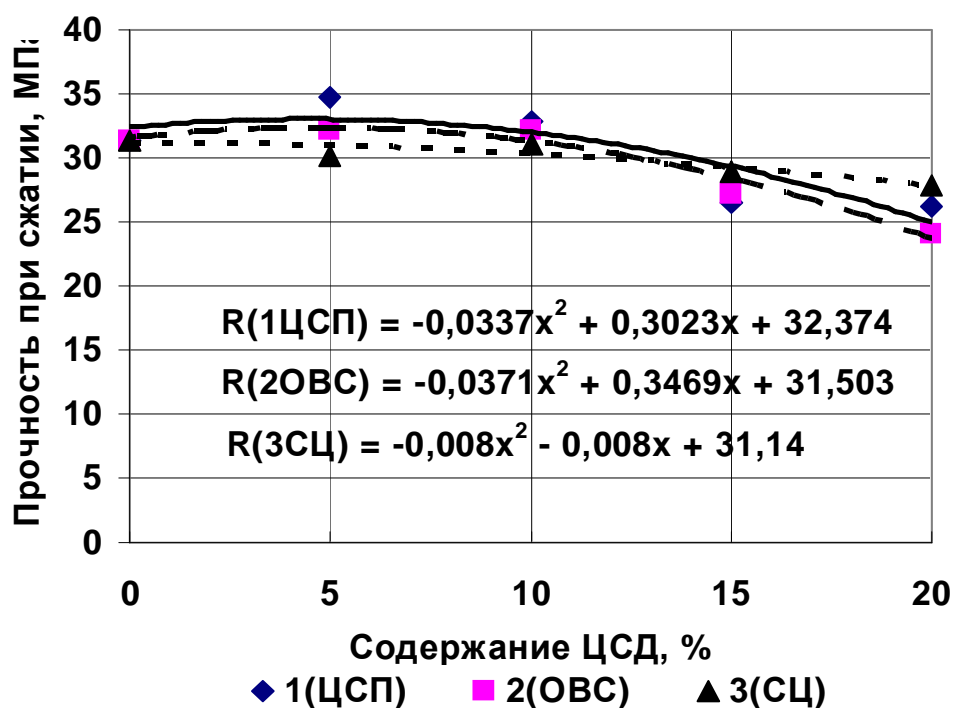
Полученные нами данные позволяют предполагать, что наряду с этим в формирование структуры КШЩВ с добавками из кремнистых ЦСП с низким содержанием клиноптилолита – 16±3% значительный вклад вносит ОКТ-фаза. Это подтверждается незначительным повышением прочности с добавкой ОВС и СЦ, не содержащих ОКТ-фазы, несмотря на большее по сравнению с ЦСП содержание подвижных ионов натрия. Следовательно, присутствие значительного содержания (44±6%) ОКТ-фазы делает возможным использование для получения ШЩВ на основе сульфата натрия и ЦСП с низким содержанием клиноптилолита. Вероятно, в условиях рассматриваемых вяжущих систем водный аморфный

кремнезем является важным структурообразующим элементом, инициирующим возникновение дополнительных структур, в числе других формирующих прочностные характеристики искусственного шлакощелочного камня. Причем повышение температуры (при ТВО) многократно повышает скорость протекания этих процессов.

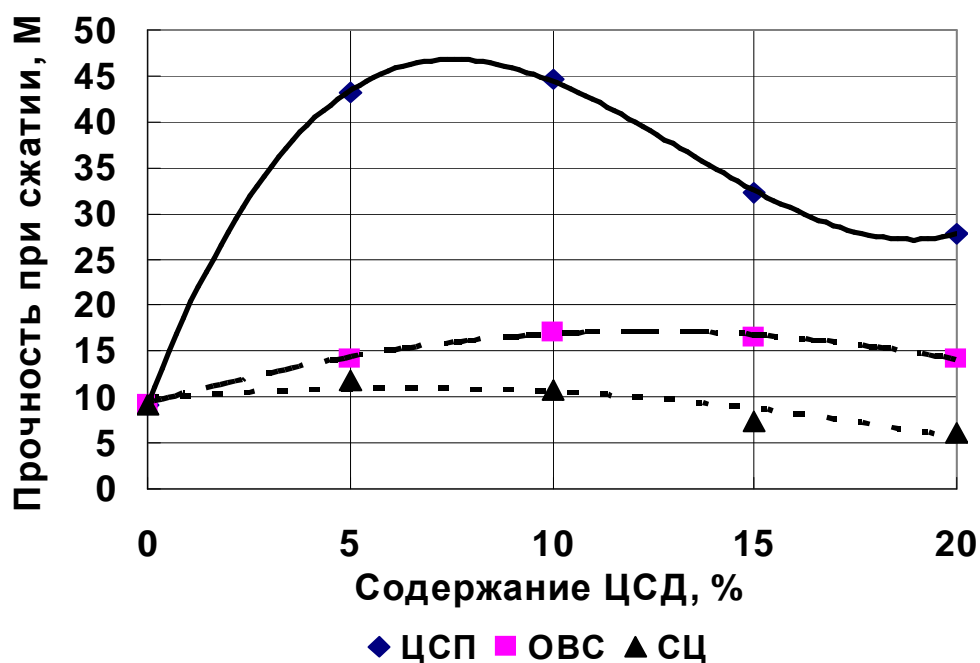
Важную роль в формировании структуры и свойств минеральных вяжущих играют их $S_{уд}$ и гранулометрический состав. Для ШЩВ, в соответствии с [7, 8], $S_{уд}$ шлака должна составлять не менее 250-300 м²/кг (по ост. на сите №008 не более 9-10%). Минеральные добавки, вводимые при помоле шлака, могут изменять параметры его диспергирования (в зависимости от содержания, твердости добавок и т.д.). Добавки, превышающие шлак по твердости, улучшают его размальываемость. Присутствие менее твердых высокодисперсных добавок, таких, к примеру, как морденит, хлорит и клиноптилолит [9], ведет к росту $S_{уд}$ вяжущего на 70-100 м²/кг, в основном за счет увеличения содержания тонкой фракции от 0 до 10 мкм.

Вместе с тем, при использовании АМД необходимо принимать во внимание, что активность добавок этой группы значительно возрастает с повышением тонкости их помола и зависит также от размера частиц аморфного кремнезема. Результаты определения характера и степени изменения $S_{уд}$ и гранулометрического состава КШЩВ с введением модификаторов позволяют более полно оценить вклад, вносимый добавками. Поэтому нами исследовано влияние выбранных ЦСД на указанные параметры в зависимости от их химико-минералогического состава.

Результаты изучения влияния оптимального содержания ЦСД на $S_{уд}$ и гранулометрический состав КШЩВ с ЦСД, полученных при постоянном времени помола, необходимым для измельчения шлака до $S_{уд}=250-300$ м²/кг, приведены в табл.3. Представленные данные показывают, что за это же время помола проба с добавкой ЦСП имеет $S_{уд}=630-650$ м²/кг, с ОВС $S_{уд}=400-410$ м²/кг, а с СЦ $S_{уд}=500-510$ м²/кг. Вероятно, это обусловлено различиями в минеральном составе добавок, а именно отсутствием в СЦ и ОВС легко диспергируемой ОКТ-фазы. По гранулометрическому составу пробы с добавками отличаются большим содержанием фракций от 0 до 10 мкм и меньшим содержанием фракций 10-100 мкм. Причем наибольшие изменения в содержании указанных фракций происходят при использовании ЦСП. В КШЩВ с ее использованием фракции 0-10 мкм содержится на 12,15% больше, а 10-250 на 15,15% меньше по сравнению с контрольным. Большим значениям удельной поверхности и содержанию мелких фракций в составе с ЦСП, вероятно, способствует не только содержание в ней тонкодисперсной ОКТ-фазы, но и ее дальнейшее измельчение при совместном помоле со шлаком. Уменьшение размера частиц опал-кристалобалита влечет



а)



б)

Рис. Зависимости прочности шлакощелочного камня после твердения в нормально-влажностных условиях (а) и после ТВО (б) на основе шлака ОХМК с затворителем из раствора сульфата натрия от вида и содержания ЦСД



за собой и повышение ее активности. Этот фактор вносит свой вклад в повышение реакционной способности КШЩВ. Вероятно, этим же, в том числе, объясняется и более высокая прочность образцов, изготовленных из составов, полученных путем совместного помола.

Таким образом, проведенные исследования показали, что из рассмотренных ЦСД только ЦСП оказывает существенное влияние на прочность искусственного шлакощелочного камня на основе шлака ОХМК при твердении в условиях ТВО. При твердении в нормально-влажностных условиях прочность камня КШЩВ с ЦСД несущественно отличается от бездобавочных.

Литература

1. Кузнецова Т.В., Потапова Е.Н., Горелик А.С., Сидорова М.В. Получение и свойства цеолитсодержащих цементов // Цемент, 1989, №7. – С. 22.
2. Алтыкис М.Г., Халиуллин М.И., Рахимов Р.З., Морозов В.П., Бахтин А.И. Влияние добавок цеолитсодержащих пород на свойства гипсовых вяжущих // Изв. вузов. Строительство, 1996, №3. – С. 56-59.
3. Бирюлева Д.К., Шелихов Н.С., Рахимов Р.З. Влияние добавок цеолитсодержащих пород на свойства доломитового цемента // Современные проблемы строительного материаловедения: Материалы пятых академических чтений РААСН/ВГАСА, 1999. – С. 38-41.
4. Овчаренко Г.И., Францен В.Б., Овчаренко Е.Г., Хижинкова Е.Ю., Щукина Ю.В. Золо-пуццолановые вяжущие и материалы // Современное состояние и перспективы развития строительного материаловедения. – Самара, 2004. – С.382-384.
5. Сидоренко Ю.А. Повышение стойкости шлакощелочных вяжущих и бетонов против высолообразования // Автореф. дисс. на соиск. степ. канд. техн. наук. – Киев, 1991. – 23 с.
6. Кривенко П.В., Скурчинская Ж.В. Эффективные пути совершенствования свойств шлакощелочных вяжущих // Цемент, 1990, №6. – С. 17-21.
7. Рекомендации по изготовлению шлакощелочных бетонов и изделий на их основе. – М.: НИИЖБ Госстроя СССР, 1986. – 55 с.
8. ТУ 67-1020-89. «Вяжущее шлакощелочное».
9. Вергопрахова Л.А., Иванова Р.Г., Гальперина Т.Я. и др. Вяжущее. А.С. 1616868, С04 В 7/153. Бюлл. №48. 30.12.90.