

УДК 691.335: 666.952

Халиуллин М.И. – кандидат технических наук, доцент

E-mail: khaliullin@kgasu.ru

Нуриев М.И. – аспирант

E-mail: omar151vb@ya.ru

Рахимов Р.З. – доктор технических наук, профессор

E-mail: rahimov@kgasu.ru

Гайфуллин А.Р. – кандидат технических наук, старший преподаватель

E-mail: gaifi@list.ru

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

Адрес организации: 420043, Россия, г. Казань, ул. Зелёная, д. 1

Влияние добавки термоактивированной глины на свойства композиционного гипсового вяжущего¹

Аннотация

Поиск недорогих и доступных местных эффективных пуццолановых добавок является актуальной проблемой, решение которой позволяет повысить экономическую и экологическую привлекательность производства и применения цементных и гипсовых вяжущих. Наличие термически обработанных глин в составе минеральных вяжущих, растворов и бетонов на их основе отмечается в выполненных исследованиях достаточно древних зданий и сооружений. В последние годы исследователями ряда стран выполняются работы, направленные на обоснование возможности применения в качестве активных минеральных добавок при производстве вяжущих недорогих и доступных местных термоактивированных глин. Выполненные в настоящей работе исследования показывают достаточно высокую эффективность применения термоактивированной глины в качестве активной минеральной добавки для получения композиционных гипсовых вяжущих.

Ключевые слова: композиционное гипсовое вяжущее, активные минеральные добавки, термоактивированная глина, водостойкость.

Введение

Одной из актуальных проблем развития производства водостойких композиционных гипсовых вяжущих является поиск доступных и относительно недорогих видов пуццолановых добавок [1-3]. Но такие добавки, как доменные шлаки, золы, метаксаолин и другие, доступны не во всех регионах и имеют ограниченные объемы запасов. В рамках решения данной актуальной проблемы целесообразным является проведение исследований, направленных на обоснование возможности применения в качестве эффективных пуццолановых добавок недорогих и доступных местных термоактивированных глин.

Еще в средние века для изготовления штукатурных и кладочных растворов в Средней Азии и Закавказье широко использовалось вяжущее на основе глиногипса (ганча, гаж) – природной смеси гипса и 40-70 % глины [4]. В частности до наших дней на территории Средней Азии до наших дней сохранился целый ряд зданий и сооружений, сложенных с применением глиногипсового раствора. О значительной водостойкости древнего ганчевого раствора и долговечности сложенных на нем кирпичных и каменных сооружений при непрерывном воздействии воды свидетельствуют арочный мост XIV в. через реку Мургаб (Туркмения), служивший до его разборки в конце XIX в., и баня XVI в., эксплуатируемая в Бухаре (Республика Узбекистан) [5].

Как показали исследования, выполнявшиеся Всесоюзным научно-исследовательским институтом цемента в 30-е годы XX века [6], а также исследования, которые интенсивно выполняются в ряде стран в последнее десятилетие [7, 8], достаточно эффективно в качестве пуццолановой добавки при производстве портландцемента, различных смешанных вяжущих веществ могут использоваться термоактивированные глины.

¹ Работа выполнена при поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере и Инвестиционно-венчурного фонда Республики Татарстан.

В настоящей работе выполнены исследования по определению эффективности применения добавки термоактивированной глины в составе композиционного гипсового вяжущего.

Методы и материалы

При выполнении работы использовались следующие материалы:

- строительный гипс Г-5БП по ГОСТ 125 производства завода «Волма-Волгоград»;
- портландцемент ПЦ 500-Д0-Н по ГОСТ 10178 производства ОАО «Мордовцемент»;
- глина Сарай-Чекурчинского месторождения, имеющая следующий химический состав (в % по массе): SiO_2 – 52,84; TiO_2 – 0,86; Al_2O_3 – 13,42; Fe_2O_3 – 6,18; MnO – 0,10; CaO – 1,33; MgO – 1,66; Na_2O – 1,20; K_2O – 1,82; P_2O_5 – 0,09; SO_3/S – <0,05; ппп – 4,62.

Минералогический состав глины (в % по массе): кварц – 28; слюда – 10; ортоклаз – 7; плагиоклаз – 8; смешанно-слоистый глинистый минерал – 40; хлорид 4.

Гранулометрический состав глины (в % по массе): глинистых фракций – 49,5; пылевидных – 37,1; песчаных – 13,4.

Глина подвергалась термической обработке путем обжига при температуре 400 °С в течение 4 часов, в соответствии с результатами ранее выполненных исследований по изучению активности добавок термоактивированных глин при их введении в портландцемент [8]. После обжига глина подвергалась помолу в планетарной мельнице до достижения удельной поверхности 200, 300, 500 и 800 м²/кг.

Приготовление композиционного гипсового вяжущего осуществлялось смешением компонентов. В состав композиционного гипсового вяжущего при смешении компонентов вводилась порошкообразная добавка гиперпластификатора Melflux 2651 F производства BASF Construction Polymers в количестве 0,8 % от массы вяжущего [9].

Испытания композиционного гипсового вяжущего выполнялись по ГОСТ 23789. Образцы выдерживались 28 суток в камере нормального твердения, после чего высушивались при температуре 55 °С до достижения постоянной массы. Коэффициент размягчения определялся по ТУ 21-0284757.

Результаты и обсуждение результатов

На первом этапе работы согласно известной методике, разработанной в МИСИ им. В.В. Куйбышева [10], на препаратах, представляющих собой водные суспензии смеси полуводного гипса, портландцемента и активной минеральной добавки, по концентрации оксида кальция определялось необходимое количество термоактивированной глины для получения гипсоцементнопуццолановой вяжущей композиции. Необходимое количество активной минеральной добавки должно обеспечивать концентрацию оксида кальция в растворе на 5 сутки не более 1,1 г/л, на 7 сутки – не более 8,5 г/л. Данные концентрации оксида кальция гарантируют отсутствие условий для образования высокоосновной формы гидросульфоалюмината кальция в длительные сроки твердения вяжущей композиции, вызывающего деформации и разрушение образующегося искусственного камня.

Результаты проведенных исследований, представленные на рис. 1 показывают, что с увеличением тонкости помола термоактивированной глины от удельной поверхности 200 до 800 м²/кг необходимое количество минеральной добавки относительно количества портландцемента уменьшается от 100 до 30 %.

Сравнение полученных результатов с результатами исследований, выполненных в работе [11], представленное в табл., показывает, что гидравлическая активность термоактивированной глины при удельной поверхности 200-300 м²/кг соответствует активности таких распространенных добавок, как трепел, диатомит, биокремнезем, а при увеличении тонкости помола до удельной поверхности 800 м²/кг по активности приближается к такой высокоэффективной добавке как метакаолин.

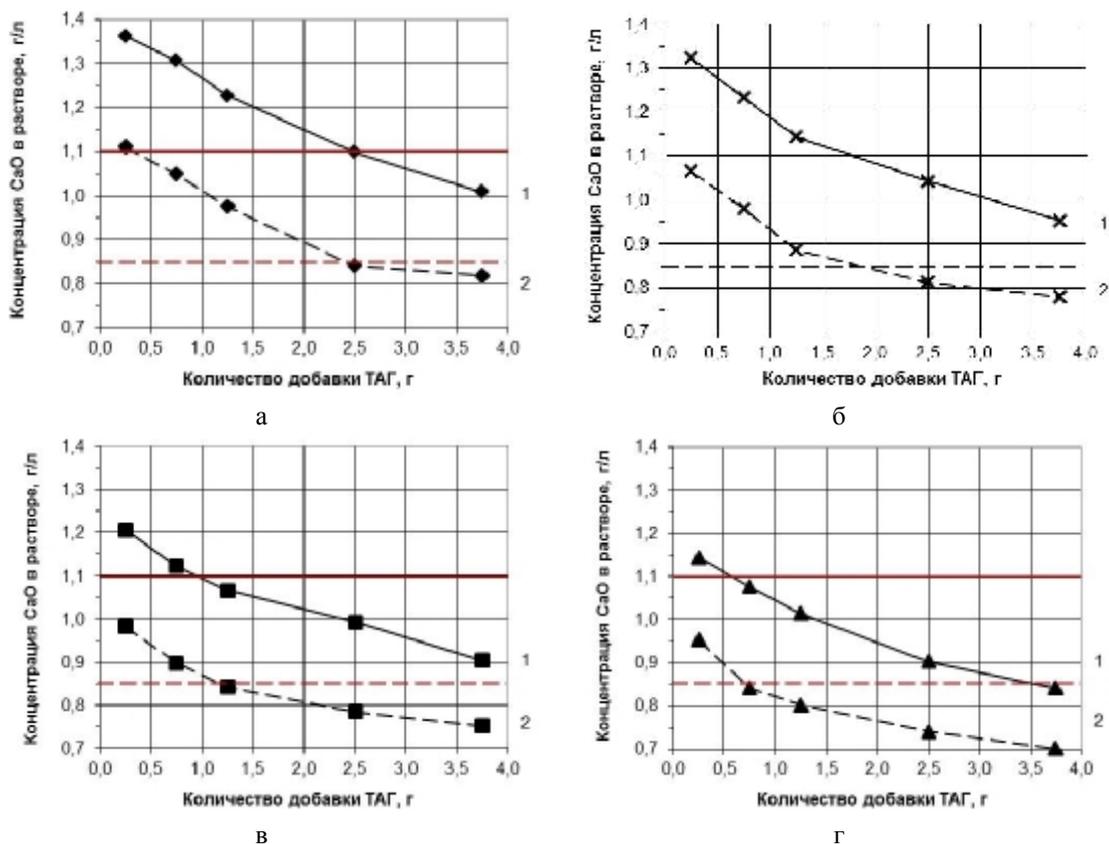


Рис. 1. Кинетика поглощения СаО активной минеральной добавкой.
 Концентрация СаО в растворе для препаратов: 1 – 5 суточного возраста; 2 – 7 суточного возраста.
 Удельная поверхность термоактивированной глины, м²/кг: а – 200; б – 300; в – 500; г – 800

Таблица

Необходимое количество активных минеральных добавок в составе ГЦПВ

Наименование активной минеральной добавки	Удельная поверхность активной минеральной добавки, м ² /кг	Необходимое содержание активной минеральной добавки, % от массы портландцемента
Биокремнезем производства ГК «Diamax»*	20000	100
Диатомит дегидратированный «Diasil» производства ГК «Diamax» по ТУ 5716-013-25310144-2008*	11200	100
Трепел Джабужского месторождения (Калужская обл.)*	1194	100
Метакаолин, полученный обжигом каолина (T=700 °C; t=1 ч)*	1357	20
Термически активированная глина Сарай-Чекурчинского месторождения (T=400 °C; t=4 ч)	200	100
	300	100
	500	50
	800	30

*Примечание: по данным работы [11]

На следующем этапе работы проведены исследования влияния количества вводимой добавки термоактивированной глины, размолотой до удельной поверхности 200 и 500 м²/кг на основные физико-механические свойства композиционного гипсового вяжущего при содержании портландцемента в его составе – 20 %.

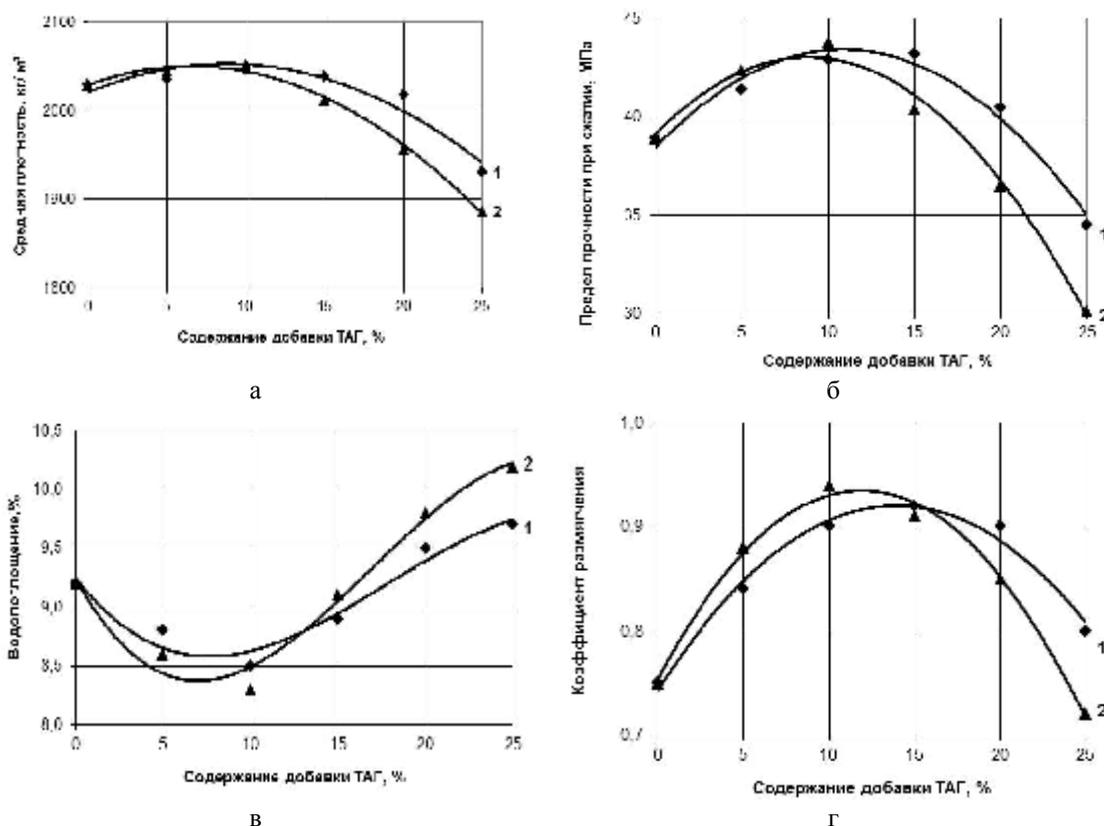


Рис. 2. Влияние количества добавки термоактивированной глины на основные физико-механические свойства композиционного гипсового вяжущего: а – среднюю плотность; б – прочность при сжатии; в – водопоглощение по массе; г – водостойкость.

Удельная поверхность термоактивированной глины, м²/кг: 1 – 200; 2 – 500

Согласно данным выполненных исследований при увеличении количества добавки термоактивированной глины с удельной поверхностью 200 и 500 м²/кг до 25 % по массе происходит постепенное увеличение водопотребности вяжущего с 24 до 29-30 %, соответственно. Вместе с тем, при введении до 15% добавок средняя плотность искусственного камня незначительно повышается, а его водопоглощение снижается, что, является следствием взаимодействия активной минеральной добавки с продуктами, образующимися в процессе гидратации минералов портландцементного клинкера и гипса.

Введение в составе композиционного гипсового вяжущего термоактивированной глины при удельных поверхностях 200 и 500 м²/кг в необходимых количествах, соответственно, 20 и 10 % по массе по сравнению с контрольными образцами приводит к увеличению прочности при сжатии на 5 и 13 %; повышению коэффициента размягчения с 0,75 до 0,9 и 0,94, то есть до показателей, соответствующих группе водостойких вяжущих [10].

Заключение

Таким образом, результаты проведенных исследований показывают достаточно высокую эффективность применения глины, термоактивированной по принятому режиму, в качестве активной минеральной добавки для получения композиционного гипсового вяжущего.

Установлено, что при увеличении удельной поверхности термоактивированной глины от 200 до 800 м²/кг, её необходимое количество, как активной минеральной добавки в составе гипсоцементнопуццолановой вяжущей композиции снижается от 100 до 30% от массы портландцемента. По гидравлической активности при удельной поверхности 200-300 м²/кг термоактивированная глина сравнима с добавками биокремнезема, диатомита и трепела, а при удельной поверхности 800 м²/кг приближается к активности метакаолина.

Введение в составе композиционного гипсового вяжущего в качестве активной минеральной добавки термоактивированной глины при удельных поверхностях 200 и 500 м²/кг в необходимых количествах, соответственно, 20 и 10 % по массе по сравнению с контрольными образцами вызывает увеличение прочности при сжатии на 5 и 13 %; повышение коэффициента размягчения до 0,9 и 0,94 (водостойкие вяжущие).

Список библиографических ссылок

1. Рахимов Р.З., Халиуллин М.И. Состояние и тенденции развития промышленности гипсовых строительных материалов // Строительные материалы, 2010, № 12. – С. 44-46.
2. Токарев Ю.В., Гинчицкий Е.О., Гинчицкая Ю.Н., Гордина А.Ф., Яковлев Г.И. Влияние комплекса добавок на свойства и структуру гипсового вяжущего // Строительные материалы, 2016, № 1-2. – С. 84-89.
3. Сагдатуллин Д.Г., Морозова Н.Н., Хозин В.Г., Власов В.В. Состояние и тенденции развития промышленности гипсовых строительных материалов // Строительные материалы, 2010, № 2. – С. 53-55.
4. Таймуров, Г.С. Мустфаев Н.М., Мамедов Х.Р. Исследования строительного раствора мавзолея Юсуфа ибн Куссейра (XII век г. Нахичевань-на-Аракес) // Азербайджанский химический журнал, 1977, № 4. – С. 127-131.
5. Значко-Яворский И.Л. Очерки истории вяжущих веществ от древнейших времен до середины XIX века. – М.: Изд-во АН СССР, 1963. – 500 с.
6. Глинит-цемент / Сборник статей ВНИИЦ. Под ред. Аксенова В.И. Вып.11. – М.-Л.: Главная редакция строительной литературы, 1935. – 171 с.
7. Тирони А., Тресса М., Сиан А., Ирассар Э.Ф. Термическая активация каолиновых глин // Цемент и его применение, 2012, № 12. – С. 145-148.
8. Рахимов Р.З., Рахимова Н.Р., Гайфуллин А.Р. Свойства цементного камня с добавками глинита // Строительные материалы, 2015, № 5. – С. 24-26.
9. Нуриев М.И., Халиуллин М.И., Рахимов Р.З., Гайфуллин А.Р., Князева Н.С. Гипсоцементнопуццолановые вяжущие с применением молотой термоактивированной глины и пластифицирующих добавок // Известия КГАСУ, 2015, № 2 (32). – С. 274-280.
10. Гипсовые материалы и изделия (производство и применение). Справочник. Под общей ред. А.В. Ферронской. – М.: Издательство АСВ, 2004. – 488 с.
11. Изотов В.С., Мухаметрахимов Р.Х., Галаутдинов А.Р. Исследование влияния активных минеральных добавок на реологические и физико-механические свойства гипсоцементнопуццоланового вяжущего // Строительные материалы, 2015, № 5. – С. 20-23.

Khaliullin M.I. – candidate of technical sciences, associate professor

E-mail: khaliullin@kgasu.ru

Nuriev M.I. – post-graduate student

E-mail: omar151vb@ya.ru

Rakhimov R.Z. – doctor of technical science, professor

E-mail: rahimov@kgasu.ru

Gaifullin A.R. – candidate of technical sciences, senior lecturer

E-mail: gaifi@list.ru

Kazan State University of Architecture and Engineering

The organization address: 420043, Russia, Kazan, Zelenaya st., 1

The influence of thermally activated clay additives on the properties of composite gypsum binder

Resume

Finding cheap and affordable local effective pozzolanic additives is an actual problem, the solution of which allows to increase the economic and environmental attractiveness of the

production and use of cement and gypsum binders. The presence of thermally treated clays in the composition of mineral binders, mortars and concretes on their basis is noted in the executed researches of ancient buildings and structures. In recent years researchers in several countries performed works aimed at the substantiation of the possibility of use of affordable and accessible to local thermally activated clays as active mineral additives in the production of knitting. The studies performed in the present work show a fairly high efficiency of application of the thermally activated clay as the active mineral additives for production of composite gypsum binders. Introduction to the composition of the composite gypsum binder as the active mineral additives thermally activated clays in the required quantities at specific surfaces 200 and 500 m²/kg was respectively increased the compressive strength by 5 and 13 %; increase of softening coefficient up to 0,9 and 0,94 (water-resistant binders) compared with control samples.

Keywords: composite gypsum binder, active mineral additives, thermally activated clay, water resistance.

Reference list

1. Rakhimov R.Z., Khaliullin M.I. State and Tendencies of Development of the Gypsum Building Materials Industry // *Stroitelnye materialy*, 2010, № 12. – P. 44-46.
2. Tokarev Yu.V., Ginchitsky E.O., Ginchitskaya Yu.N., Gordina A.F., Yakovlev G.I. Influence of Additive Complex onto the Properties and Structure of Gypsum Binder // *Stroitelnye materialy*, 2016, № 1-2. – P. 24-26.
3. Sagdatullin D.G., Morozova N.N., Khozin V.G., Vlasov V.V. High-Strength Gypsum Cement Zeolite Binder // *Stroitelnye materialy*, 2010, № 2. – P. 53-55.
4. Znachko-Yavorskaya I. L., Essays on the history of binders from ancient times to the mid-nineteenth century. – M.: Izd-vo AN USSR, 1963. – 500 p.
5. Teimurov G.S. Mustafaev N.M. Mamedov Kh.R. Research mortar mausoleum of Yusuf Ibn Kussara (XII century Nakhichevan-on-Areces) // *Azerbaidzhanskii himicheskii zhurnal*, 1977, № 4. – P. 127-131.
6. Glinite-cement / *Sbornik statey VNIITS*. Edited by Aksenov V.I. Issue 11. – M.-L.: Glavn. red. str. lit, 1935. – 171 p.
7. Tironi A., Tressa M., Sian A., Irassar Je.F. Thermal activation of kaolinite clays // *Cement i ego primenenie*, 2012, № 12, – P. 145-148.
8. Rakhimov R.Z., Rakhimova N.R., Gaifullin A.R. Properties of Cement Stone with Glinite Additives // *Stroitelnye materialy*, 2015, № 5. – P. 24-26.
9. Khaliullin M.I., Nuriev M.I., Rakhimov R.Z., Gaifullin A.R., Knyazeva N.S. Gypsum-cement-pozzolanic binders with use of the ground thermoactivated clay and the plasticizing additives // *Izvestiya of KSUAE*, 2015, № 2 (32). – P. 274-280.
10. Ferronskaja A.V. Gypsum materials and products (production and application). Reference book. – M.: Publishers ASV, 2004. – 488 p.
11. Izotov V.S., Muhametrahimov A.D., Galautdinov A.R. Study of Influence of Active Mineral Additives on Rheological and Physical-Mechanical Properties of a Gypsum-Cement-Pozzolanic Binder // *Stroitelnye materialy*, 2015, № 5. – P. 20-23.