

УДК 691.512+691.541

Сагдиев Р.Р. – аспирант

E-mail: 13forest@rambler.ru

Шелихов Н.С. – кандидат технических наук, профессор

E-mail: shelihov@kgasu.ru

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

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

Бесклинкерные гидравлические вяжущие на основе карбонатно-глинистого сырья с повышенным содержанием карбоната магния

Аннотация

В работе рассмотрена история развития производства и применения бесклинкерных вяжущих веществ. Первыми вяжущими служили: смеси воздушной извести с активными минеральными добавками, гидравлическая известь и романцемент. Гидравлическая известь и романцемент первоначально производились из естественных, а затем из искусственных смесей карбонатных и глинистых пород. Модифицировав гидравлическую известь и романцемент, возможно повысить их механические свойства. Разработка и организация производства модифицированных бесклинкерных вяжущих позволит снизить дефицит цемента в ряде регионов РФ, в том числе и Татарстане.

Ключевые слова: гидравлическая известь, романцемент, минерализаторы, химические добавки, активные минеральные добавки.

Перспектива развития промышленности строительных материалов и конструкций на период до 2020 г. предполагает значительное увеличение производства цемента [1]. Портландцемент еще долго будет оставаться важнейшим общестроительным вяжущим веществом, несмотря на большие производственные, энергетические затраты и загрязняющие выбросы побочных продуктов в окружающую среду. Снижению энергозатрат и вредных выбросов в окружающую среду способствуют разработка и внедрение новых ресурсосберегающих технологических процессов при производстве вяжущих веществ. Новые технологии создают благоприятные условия для развития современных альтернативных и экономичных вяжущих материалов и более полного использования местного сырья. Создаваемые в наши дни альтернативные вяжущие вещества обладают специальными свойствами (не присущими портландцементу), которые незаменимы в некоторых областях строительства, и удовлетворяют современным требованиям строительной отрасли и экологии. Одна из возможных альтернатив портландцементу – это модифицированные бесклинкерные гидравлические вяжущие на основе карбонатно-глинистого сырья, производимые из распространенных практически повсеместно карбонатных (в том числе с высоким содержанием $MgCO_3$) и алюмосиликатных пород. Эти вяжущие имеют ряд преимуществ по водостойкости в сравнении с гипсовыми вяжущими, менее энергоемки по сравнению с портландцементом, более прочные, чем воздушная известь. Представители бесклинкерных гидравлических вяжущих на основе карбонатно-глинистого сырья – это романцемент и гидравлическая известь, незаслуженно забытые с середины 20 века.

Рассмотрим возможность получения модифицированных бесклинкерных гидравлических вяжущих на основе карбонатно-глинистого сырья, проанализировав историю применения романцемента и гидравлической извести, а также современные разработки в области минеральных вяжущих.

История развития романцемента и гидравлической извести

С третьего тысячелетия до н.э. начинается применение воздушной извести с различными активными минеральными добавками: цемянкой, вулканическим пеплом, трассом и т.д., а с четвертого тысячелетия до н.э. имеются следы применения гидравлической извести финикийцами. Однако первый письменный источник с описанием технологии получения гидравлического вяжущего на основе воздушной извести, трассов, вулканического пепла, толченого красного кирпича и первой попытки

описания процессов, проходящих при обжиге и твердении данного вяжущего, – это трактат Витрувия об архитектуре 1 в. до н.э. [2].

Дальнейшее развитие вяжущих связано с бурным ростом и развитием городов. Островной Англии были необходимы водостойкие вяжущие для строительства портов и маяков. Отсутствие естественных гидравлических добавок на острове привело к систематическому изучению имеющихся в большом количестве различных (чистых и глинистых) известняков. Появление паровой машины, богатых залежей каменного угля, развитие металлургии и других отраслей техники способствовало развитию производства и применения гидравлических вяжущих.

В 1756 г. Д. Смитон, строитель Эддистонского маяка, впервые заявил, что известь, полученная обжигом содержащих глину известняков, особенно хорошо подходит для гидротехнических сооружений. В 1818 г. Вика, проведя обширные исследования в области вяжущих веществ, пришел к выводу, что содержание глины является существенным фактором, придающим извести гидравлические свойства. В континентальной Европе исследования велись в поисках местных заменителей пуццолана и трассов с целью добавления к воздушной извести для получения раствора гидравлического вяжущего, но в начале 19 в. исследования также были перенесены на гидравлическую известь и способы ее получения [3].

В 1811 г. Э. Добз предложил (патент № 3376) мокрый способ приготовления сырьевой шихты. Сущность данного способа заключается в изготовлении подходящей смеси с помощью воды, известняка или его карбонатов, с каждым или несколькими веществами: глины, суглинка, грязи, сланцев, дорожной пыли, охры, дешевой окиси металлов, руд, пиритов, цинковой обманки, песка, камней, зол и всех землистых материалов, которые могут быть превращены в порошок и не остекляются при нагреве, которому они подвергаются в дальнейшем. Затем полученный шлам необходимо высушить, а полученную твердую смесь обжечь и измельчить. Этот порошок образует состав, пригодный для гидравлического раствора. Морис де Сен-Лежер в 1818 г. (патент № 4262) показал возможность приготовления сырьевой шихты сухим способом для получения искусственной гидравлической извести. Сырьем для данного вяжущего служила смесь, состоящая из измельченного в порошок мела, камня или какого-либо иного вещества, из которого можно получить известь, и обыкновенной глины или другого вещества, содержащего глинозем и кремнезем. Высушенная смесь в кусках обжигается до состояния, когда материал может быть разломлен руками. Вместо мела, камня или иных подобных выше описанных материалов может быть использована обыкновенная известь, гашенная или измельченная в порошок, но в этом случае нет необходимости сильно обжигать смесь. Сен-Лежер производил гидравлическую известь во Франции, в Медоне близ Парижа. Он изготовлял ее из смеси молотого местного мела и пластичной глины из Пасси, Вожирара при составе 4:1 по объему.

Производство романцементов стало возможным с появлением машин и механизмов, способных размалывать твердый продукт обжига мергеля. В 1796 г. Джеймсу Паркеру был выдан патент № 2120 на новый цемент для строительных целей. Так как цемент Паркера имел схожесть с римскими гидравлическими растворами из воздушной извести и активных минеральных добавок, он его назвал римский цемент.

В тот же год Паркер построил завод в Лондоне, а в 1798 г. перенес его в Бэнксад, где до 1832 г. производил цемент. До 1810 г. романцемент внедрялся медленно, но в 1810-1820 гг. начал входить в общее употребление. В 1810 г. после истечения срока действия патента Паркера романцемент начали выпускать и другие фабрики.

Т. Фрост в своей работе (патент № 4679 от 1822 г.) указывает на возможность применения магнезиального сырья: «Я отбираю такие известняки или мергели или же магнезиальные известняки или мергели, которые совершенно или почти свободны от примесей глинозема или глинистой земли и содержат 9-40 % кремнистой земли или кремнезема, или же соединений кремнезема и окиси железа, причем кремнезем содержится в избытке и в тонко распределенном состоянии. Отобранные материалы раздробляю в мелкие куски, которые затем обжигаются в печи для обжига известковых веществ до состояния, пока проба обожженного материала при увлажнении водой не будет гаситься

или распадаться. Обожженный материал измельчается в тонкий порошок, который является цементом». Фрост основал первый цементный завод в Суонском на Темзе [4].

Составы и сырье в производстве романцемента и гидравлической извести

Гидравлическая известь – это продукт умеренного обжига мергелистых известняков с содержанием тонкодисперсных глинистых и песчаных примесей от 6 до 25 % (или искусственных смесей аналогичного состава). Основными составными частями гидравлической извести являются свободные оксиды кальция и магния, а также силикаты и алюминаты кальция, присутствием которых обуславливаются гидравлические свойства этого вяжущего. Гидравлическая известь подразделяется на слабогидравлическую и сильногидравлическую. При малом содержании силикатов и алюминатов кальция, а, следовательно, при большом содержании свободной (т.е. химически несвязанной) окиси кальция получается слабогидравлическая известь; при наличии же малых количеств свободной окиси кальция и при большом содержании силикатов и алюминатов кальция известь называется сильногидравлической.

А.В. Волженский приводит следующую классификацию воздушной и гидравлической извести в зависимости от вида карбонатного сырья (таблица 1) [3]. Из данной классификации видно, что Волженский вводит понятие магниальной гидравлической извести с содержанием $MgCO_3$ в сырье до 25 %.

Таблица 1

Классификация извести от вида сырья

Сырье	Содержание, %			Вид получаемой извести
	$CaCO_3$	$MgCO_3$	глинистые примеси	
Известняк:				
- чистый	95-100	0-3	0-2,5	Маломагн. жирн.
- обычный	87-95	0-3	3-8	Маломагн. тощ.
- мергелистый	75-90	0-5	8-25	Гидравлическая
- доломитизированный	75-90	5-20	0-8	Магниальная
Доломит	55-75	25-45	0-8	Доломитовая
Доломитизированный мергелистый известняк	50-70	5-25	8-30	Магниальная гидравлическая

Прочность гидравлической извести в возрасте 28 суток в условиях твердения по установленным нормам должна быть не менее:

а) при изгибе:

0,4 МПа для слабогидравлической извести;

1,0 МПа для сильногидравлической извести;

б) при сжатии:

1,7 МПа для слабогидравлической извести;

5,0 МПа для сильногидравлической извести;

Романцемент – это продукт обжига, не доводящего до спекания, сильно мергелизованных известняков или мергелей, содержащих столь значительное количество силикатных составляющих, что весь CaO связывается в силикаты, алюминаты и ферриты кальция. Требования к сырью для производства романцемента можно найти только в научно-технической литературе. Нормативные требования на сегодняшний день отсутствуют. В общем случае карбонатное сырье должно обеспечивать такое соотношение между карбонатной и глинистой составляющей, чтобы весь CaO , образующийся при обжиге, связывался в силикаты, алюминаты и ферриты. Это достигается при использовании в качестве сырья известковых мергелей и мергелей с содержанием глинистых составляющих – не менее 25 %. Анализ научно-технической литературы показывает, что в разное время для романцемента использовалось сырье с содержанием:

- $CaCO_3$ от 56 до 72 %;

- $MgCO_3$ от 1 до 7 % (иногда до 35 %);

- глинистые составляющие – остальное [3, 4, 5].

Обычно после обжига романцемент содержит от 35 до 45 % силикатных составляющих (включая полуторные оксиды). По данным К. Шоха, кроме СаО, в состав романцемента может входить также в значительном количестве MgO, причем основные его свойства от этого не изменяются. В таблице 2 приведены составы романцементов разных стран.

Таблица 2

Химический состав романцементов разных стран

Химический состав	Количество, %			
	Россия [2]	Германия [1]	Англия [1]	США [1]
CaO	41,6	45,63-53,59	55	33,7-37,6
MgO	18,2	1,43-4,53	-	16,65-20,94
SiO ₂	22,2	22,58-35,28	25	22,75-24,30
Al ₂ O ₃	9,4	5,84-10	8-10	5
Fe ₂ O ₃	4,8	3-5	8-12	7,22
остальное	3,8	-	до 4	-

В условиях современного строительства применение романцемента и гидравлической извести в «чистом виде» является затруднительным, так как эти вяжущие являются медленно твердеющими, изделия возрастом до 3 суток при помещении в воду рассыпаются, но после набора прочности изделия водостойки [3].

Пути модификации романцемента и гидравлической извести

Так как научных исследований по улучшению физико-механических свойств романцемента и гидравлической извести за последнее столетие крайне мало, рассмотрим возможные пути повышения их гидравлической активности на исследованиях, посвященных портландцементу и другим вяжущим, поскольку гидравлическая известь и романцемент имеют в своем составе однотипные минералы с портландцементом: двухкальциевый силикат, алюминаты и алюмофериты кальция.

Проблема низкой активности романцемента и гидравлической извести заключается в медленно гидратирующемся двухкальциевом силикате. К 28 суткам твердения степень гидратации двухкальциевого силиката всего 16 %, одна из возможных причин – малое содержание двухвалентных ионов кальция в твердеющей системе, а также малая дефектность кристаллической решетки. Рассмотрим некоторые возможности повышения степени гидратации данных вяжущих.

а. Введение различных минерализаторов перед обжигом.

С 70 годов XX в. ведутся исследования возможности применения различных минерализаторов для ускорения процессов клинкерообразования, снижения температуры обжига портландцемента и улучшения его качества. В работах некоторых авторов исследовано влияние на прочностные свойства цемента с минерализаторами в виде различных отходов производства: фтористый кальций, фосфогипс, барит. После введения минерализаторов в сырьевую шихту достигается следующий эффект – снижение температуры спекания, ускорение процессов минералообразования, увеличение прочности вяжущего до 45 % [6].

Наиболее подходящий минерализатор для гидравлической извести и романцемента – барит (Ba₂SO₄), так как он обладает наибольшим эффектом для двухкальциевого силиката, диссоциирует при температуре 800 °С, снижает температуру обжига на 50-100 °С. Принцип действия минерализатора заключается в том, что при обжиге образуется твердый раствор минерализатора и двухкальциевого силиката кальция, который обладает более высокой гидравлической активностью по сравнению с «чистым минералом» белита (повышение прочности на сжатие до 40 %) [7].

б. Химическими и активными минеральными добавками.

Рассмотрим эффект некоторых ускорителей на свойства бесклинкерных вяжущих на основе работы [8]. Применив ускоритель (сульфат и нитрит натрия) на вяжущем, состоящем из смеси воздушной извести, активной минеральной добавки (диатомит, опока) и добавки портландцемента до 30 %, были получены следующие данные: в композиции минеральной добавки и оксида кальция концентрация СаО максимальна, что свидетельствует о слабом взаимодействии этих компонентов, и вследствие получается

невысокая прочность образцов в смеси, в которой присутствовал цемент, концентрация изменялась значительно, что объясняется более полным связыванием извести, возможная причина – это увеличение количества двухвалентных ионов кальция. Для композиции с цементом и ускорителем твердения процесс гидратации, схватывания, твердения протекает через образование промежуточных неустойчивых, активных новообразований, что объясняет интенсивный набор прочности в начальные сроки.

Из активных минеральных добавок наиболее интересна добавка цеолитсодержащей породы, т.к. она способствует некоторому увеличению степени гидратации минералов и повышению прочности для C_2S – 0-40 %, C_3A – 45-85 %, C_4AF – 15-20 % [9]. Эффективность введения цеолитсодержащей породы в сочетании с пластификатором и ускорителем твердения подтверждается патентом № 2148040 «Вяжущее», где описывается действие комплексной добавки, содержащей портландцемент, суперпластификатор С-3, сульфат натрия, цеолитсодержащую карбонатно-кремнеземистую породу. В процессе твердения данного вяжущего алюмосиликатная порода совместно с сульфатом натрия активизирует силикатную и алюминатную фазы портландцемента, способствует ускорению гидролиза и гидратации клинкерных минералов портландцемента и быстрому набору прочности вяжущего в ранние сроки твердения. Цеолитсодержащая порода также эффективно связывает известь в известково-кремнеземистых вяжущих при нормальных условиях твердения. Вяжущее, содержащее известь и цеолитсодержащую породу с добавками суперпластификаторов, позволило получить прочность в 28-суточном возрасте 15 МПа. В работе отмечается, что пористая структура цеолитов приводит к связыванию большого количества CaO и SO_3 в известковых системах [10].

Выводы

Из проведенного анализа следует, что сырьем для производства романцемента и гидравлической извести могут служить карбонатные породы, содержащие значительное количество MgO , не снижая качества вяжущих, что значительно расширяет сырьевую базу для производства. Показана также потенциальная возможность повышения прочностных характеристик данных вяжущих.

Несмотря на большой эффект от применения минерализаторов, данный способ повышения прочности является затруднительным. С точки зрения технологии производства вяжущего, минерализаторы необходимо равномерно распределять в шихте, что потребует предварительного помола сырья, производства обжига в печи кипящего слоя; а также экологического аспекта – поскольку при диссоциации барита образуется опасный газ SO_3 .

Наиболее оптимальным вариантом повышения физико-механических характеристик романцемента и гидравлической извести является введение следующих добавок: активной минеральной (предпочтительно цеолитсодержащая порода), ускорителя твердения (предпочтительны добавки, повышающие количество двухвалентных ионов кальция, такие как: хлорид кальция и формиат кальция) и различных пластификаторов. Данный вариант позволит производить композиционное бесклинкерное гидравлическое вяжущее на существующих предприятиях по производству извести и заводах сухих строительных смесей. Потенциальная область применения данного вяжущего: сухие строительные смеси различного назначения, бетоны и растворы и как реставрационный материал.

Список литературы

1. Коляда С.В. Перспектива развития производства строительных материалов в России до 2020 г. // Материалы IV Всероссийского семинара с международным участием «Повышение эффективности производства и применения гипсовых материалов и изделий». – М.: Алвиан, 2008. – С. 7-15.
2. Витрувий. Десять книг об архитектуре. / Пер. Петровского Ф.А.. Т.1. – М.: Изд-во Всес. Академии архитектуры, 1936. – 331 с.
3. Юнг В.Н. Введение в технологию цемента. – М.: Госстройиздат, 1938. – 404 с.
4. Значко-Яворский И.Л. Очерки вяжущих веществ с древнейших времен до середины XIX века. – М.: Академия наук, 1963. – 453 с.
5. Шох К. Строительные вяжущие вещества / Пер. с нем. Ч.1. – М.: Госстройиздат, 1934. – 303 с.
6. Сычев М.М., Корнев В.И., Федоров Н.Ф. Алит и белит в портландцементном клинкере и процессы легирования. – М. – Л.: Стройиздат, 1965. – 152 с.

7. Каушанский В.Е., Гвоздев Е.В. Получение активного белитового цемента с использованием барийсодержащего отхода // Известия вузов. Строительство, 2003, № 9. – С. 59-61.
8. Демьянова В.С., Калашников В.И., Вернигорова В.Н., Дубошина Н.М. Активизация процессов твердения известково-кремнеземистой смеси цементом и добавками ускорителями // Известия вузов. Строительство, 1998, № 1. – С. 35-37
9. Овчаренко Г.И. Цеолиты в строительных материалах. – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2000. – 320 с.
10. Хардаев П.К., Урханова Л.А., Лебедев А.А. Сухие строительные смеси на основе известково-цеолитовых вяжущих веществ. // Девятые академические чтения РААСН, 2006.

Sagdiev R.R. – post-graduate student

E-mail: 13forest@rambler.ru

Shelihov N.S. – candidate of technical sciences, professor

E-mail: shelihov@kgasu.ru

Kazan State University of Architecture and Engineering

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

No clinkers hydraulic binders based on carbonate-clay raw materials with a high content of magnesium carbonate

Resume

The article is about the origin and use of hydraulic binders from carbonate-clayey material. The first hydraulic binder was served as a mixture of air lime and active mineral additives. Scientific researches of the 18-th – 19-th century in the field of hydraulic binders (Wick, D. Smeaton) described the key role of the clay. Binders based on clay and carbonates are called hydraulic lime and roman-cement. The low firing temperature allows to use the raw materials with a high content of magnesium carbonate and expands raw material base for production. Low strength and speed of curing binders, limits their industrial application. Addition of the chemical and active-mineral supplements can increase the durability, speed curing of roman-cement and hydraulic lime. Thus, we can produce quality hydraulic binders based on the carbonate-clay material with a high content of magnesium carbonate. Scope: mortars, concrete, dry mortar, facing decorative tiles of high strength and building structures.

Keywords: hydraulic lime, roman-cement, mineralizes, chemical additives, active mineral supplements.

References

1. Kolyada S.V. The prospect of building materials in Russia before 2020. // Materialy IV Vserossiskogo seminar s mezhdunarodnym uchastiem «Povyshenie effektivnosti proizvodstva i primeneniya gipsovykh materialov i izdeli». – M.: Alvian, 2008. – P. 7-15.
2. Vitruvius. Ten books on architecture. / Per. Petrovsky F.A. T. 1. – Moscow: Izd-vo Vses. Akademii arkhitektury, 1936. – 331 p.
3. Yung V.N. Introduction technology in the cement – M.: Gosstroizdat, 1938. – 404 p.
4. Znachko-yavorski I.L. Essays on the binders from the earliest times to the middle of the XIX century. – M.: Akademiya nauk, 1963. – 453 p.
5. 5.K. Shokh Building binders / Per. s nem. CH.1. – M.: Gosstroizdat, 1934. – 303 p.
6. Sychev M.M., Kornev V.I., Fedorov N.F. Alite and Belite in Portland cement clinker, and processes alloying. – M. – L.: Stroiizdat, 1965 – 152 p.
7. Kaushanskii V.E., Gvozdev E.V. Getting active belite cement with waste, barite // Izvestiya Vuzov Stroitelstvo, 2003, № 9. – P. 59-61.
8. Demyanova V.S., Kalashnikov V.I., Vernigorova V.N., Duboshina N.M. Activation of hardening lime-silica mixture of cement and additives accelerators // Izvestiya vuzov. Stroitelstvo, 1998, № 1. – P. 35-37.
9. Ovcharenko G.I. Zeolites in construction materials. – Barnaul: Izd-vo AltGTU, 2000. – 320 p.
10. Khardaev P.K., Urkhanova L.A., Lebedev A.A. Dry mixtures based on lime-zeolitebinders. // Devyatye akademicheskie chteniya RAASN, 2006.