

УДК 691.327:666.972

Морозов Н.М. – кандидат технических наук

E-mail: nikola_535@mail.ru

Хохряков О.В. – кандидат технических наук

E-mail: olvik@list.ru

Морозова Н.Н. – кандидат технических наук, доцент

E-mail: ninamor@mail.ru

Хозин В.Г. – доктор технических наук, профессор

E-mail: khozin@kgasu.ru

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

Сагдатуллин Д.Г. – кандидат технических наук

E-mail: Dinar.Sagdatullin@tatar.ru

**Министерство строительства, архитектуры и жилищно-коммунального хозяйства
Республики Татарстан**

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ МЕРГЕЛЕЙ В ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНАХ

АННОТАЦИЯ

В работе предложено использование цеолитсодержащего мергеля (ЦСМ) Татарско-Шатрашанского месторождения в качестве минерального наполнителя с целью замены части портландцемента в тяжелых бетонах. Мергель рассматривается как минеральный наполнитель для бетонов на цементах различных заводов производителей. Выполнена оценка минерального и химического составов ЦСМ, исследована их размолоспособность, гранулометрия на лазерном анализаторе и активность по поглощению СаО. По результатам оценки физико-механических свойств бетонов показано, что снижение расхода портландцемента в них может достигать 45 %.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: бетоны, гранулометрия, активность, прочность.

Morozov N.M. – candidate of technical science

Khokhryakov O.V. – candidate of technical science

Morozova N.N. – candidate of technical science, senior lecturer

Khozin V.G. – doctor of technical science, professor

Kazan State University of Architecture and Engineering

Sagdatullin D.G. – candidate of technical science

Ministry of Construction, Architecture and Housing of the Republic of Tatarstan

EFFICIENCY ZEOLITCONTAINING MARL IN CEMENT CONCRETE

ABSTRACT

The paper suggested the use of zeolitecontaining marl (UCM) of Tatar-Shatrashansk deposit as a mineral additive to replace part of portland cement in concretes. Marl is considered as mineral additive for concrete on cement of the various manufacturing plants. The estimation of mineral and chemical compositions of the ZCM, investigated their grindability, grain structure on the laser analyzer and activity on absorption of СаО. The assessment of physical and mechanical properties of concrete is shown that the decrease in consumption of portland cement in them can reach 45%.

KEYWORDS: concrete, grain structure, activity, durability.

Существует немало способов уменьшения стоимости бетонных и железобетонных изделий, но самым простым остается использование недорогих местных минеральных наполнителей природного происхождения. Благодаря наполнителям возможна частичная замена портландцемента в составе бетона без ухудшения его технологических свойств и марочной прочности [1, 2].

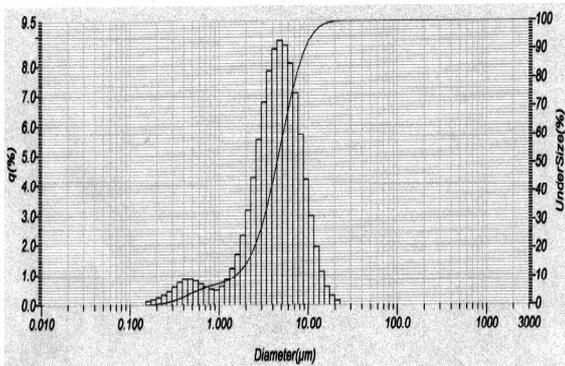
С этой целью нами исследован цеолитсодержащий мергель (ЦСМ) Татарско-Шатрашанского месторождения. Это полиминеральная порода, состоящая из цеолита, кальцита, опал-кристоболита и монтмориллонита. Цеолит в породе представлен клиноптилом – алюминатный кристаллический минерал с микропористой каркасной структурой [3]. Он имеет

волокнистую и призматическую морфологию частиц, содержащих на поверхности кристаллов большое количество активных центров. Он обладает особой структурой – открытой трехмерной канальной пористостью с максимальным размером входных отверстий, равным 0,4 нм. Химико-минералогический и гранулометрический состав использованного ЦСМ приведен в табл. 1.

Особенностью ЦСМ, с одной стороны, являются наличие в нем аморфного кремнезема, а с другой, большой средний размер частиц (5 мкм), который в четыре раза меньше среднего размера частиц портландцемента (20 мкм). Благодаря различию их размеров, можно ожидать уплотнения микроструктуры бетона за счет заполнения межзернового пространства портландцемента мелкими частицами ЦСМ [4].

Таблица 1

Химико-минералогический и гранулометрический состав ЦСМ

Химико-минералогический состав		Гранулометрический состав*	
Наименование компонента	Содержание компонентов, %		
Клиноптилолит	19±4		
Кальцит	22±4		
Кварц	6±1		
Опал-кristобалит-тридимитовая фаза	31		
Глинистые минералы, в т.ч. монтмориллонит	16±4		
Слюда	5		
Полевой шпат	1±0,5		
SiO ₂	50,1		
TiO ₂	0,35		
Al ₂ O ₃	7,01		
Fe ₂ O ₃	2,21		
CaO	16,55		Средний размер частиц 5,0 мкм
MgO	11,21		Удельная поверхность 1700 м ² /кг
K ₂ O	1,24		* - анализ выполнен на лазерном анализаторе Horiba LA-950 с подготовкой препарата в водной среде
Na ₂ O	0,41		
P ₂ O ₅	0,19		
SO ₃	0,04		
п.п.п.	10,69		

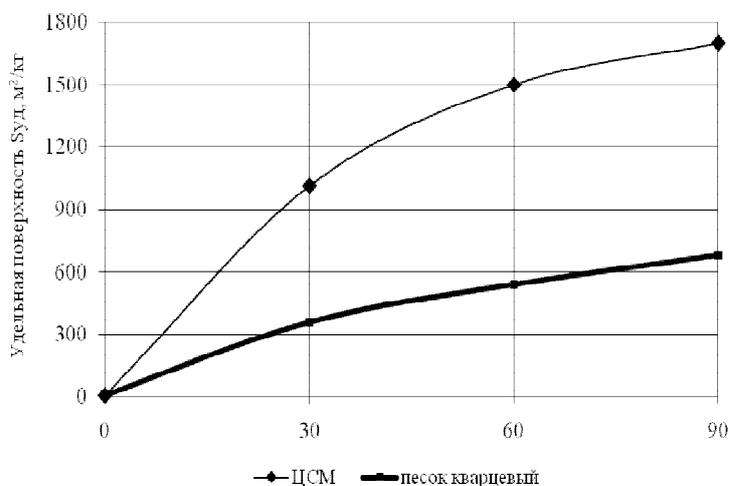


Рис. 1. Размолоспособность ЦСМ и песка кварцевого

Существенным преимуществом ЦСМ является его хорошая размолоспособность (рис. 1). Приведенные энергозатраты (Э/С_{уд}) на помол ЦСМ в вибрационно-шаровой мельнице через 1 час в сравнении с кварцевым песком [5], соответственно, составляют 0,52 и 1,33 Вт·ч/м².

Положительная роль ЦСМ в твердении цемента заключается в высокой активности при взаимодействии с Са(ОН)₂, выделяющейся в процессе гидратации алита [6], что приводит к образованию дополнительного количества ГСК, причем доля устойчивых ГСК возрастает за счет

наименее стойкого компонента цементного камня – Са(ОН)₂, а также стабилизирует количество образовавшегося этtringита после 28 суток твердения [7].

Таблица 2

Кинетика изменения СаО в системе цемент+ЦСМ+вода

Кол-во ЦСМ взамен цемента*, %	Количество СаО в жидкой фазе, ммоль/л, при времени твердения, сут				Общая щелочность на 28 сут, ммоль/л
	7	14	21	28	
0	44,37	25,05	13,55	10,15	59,6
20	39,49	19,05	8,07	6,13	37,2
30	29,35	16,10	7,81	5,17	34,0
40	30,22	15,32	5,17	3,83	22,8

* - портландцемент ОАО «Ульяновскцемент»

Как видно из табл. 2, ЦСМ обладает высокой реакционной способностью по поглощению СаО из раствора, что должно положительно отразиться и на прочности цементных бетонов.

Значительная пористость частиц ЦСМ закономерно отражается на ухудшении его реологических характеристик. В связи с этим целесообразно совместно с ЦСМ использовать химические добавки с водоредуцирующим эффектом. Нами выполнена оценка влияния трех различных добавок-пластификаторов, а именно С-3, ЛСТ и Melflux 2651F, на водопотребность водно-дисперсных систем, приготовленных на основе ЦСМ. Результаты исследования, выполненные по методике [8], представлены в табл. 3.

Таблица 3

Водоредуцирующая активность химических модификаторов в ЦСМ-водных системах

Наименование пластификатора	В/Т	ВИ	ΔВд, %	φн	φп	Δφ, %	Кч	ρ п, кг/м ³
С-3	1,4	0,95	-5,0	0,265	0,255	-4,0	-10	1325
Melflux 2651F	1,533	0,87	-15,0	0,265	0,239	-10,9	-30	1304
ЛСТ	1,233	1,08	7,5	0,265	0,280	5,3	15,0	1358

Как следует из табл. 3, наибольшее снижение В/Т ЦСМ-водных систем достигается при введении ЛСТ. Значение показателя водоредуцирующего индекса (ΔВд) для ЛСТ составило 7,5 %, а коэффициент чувствительности (Кч) – 15. На 5,3 % возросла объемная концентрация твердой фазы (Δφ) относительно непластифицированной системы. По отношению к действию пластификаторов С-3 и Melflux 2651F эти системы оказались индифферентны.

Результаты изучения влияния ЦСМ на свойства тяжелого бетона, приготовленного с использованием портландцементов различного химико-минералогического состава (ЦЕМШ/А-К(Ш-П)32,5 ОАО «Ульяновскцемент», ПЦ500Д0 ОАО «Вольскцемент» и ПЦ400Д20 ОАО «Мордовцемент»), приведены в табл. 4 и 5. Замещение портландцемента на ЦСМ принято в количестве 20, 30 и 40 % от его массы. Для препятствия повышению водопотребности бетонной смеси за счет введения ЦСМ использовали суперпластификатор С-3 в количестве 1,2 % от общей массы портландцемента и ЦСМ. Режим тепловлажностной обработки (ТВО) образцов бетона принят: 4+3+6+3=16 часов. Температура изотермической выдержки составляла t=80 °С.

Как видно из табл. 5, независимо от вида портландцемента его замена на ЦСМ без снижения марочной прочности бетона целесообразна до 20 %. В условиях ТВО наблюдается рост прочности бетона на 29,1 и 18 % при использовании портландцемента ОАО «Ульяновскцемент» и ОАО «Мордовцемент», соответственно. Поэтому доля ЦСМ, замещающей часть портландцемента, может быть увеличена до 30 %. Прочность бетона с ЦСМ и портландцементом ОАО «Вольскцемент» оказалась сопоставима с прочностью контрольного состава. В этом случае введение более 20 % ЦСМ нецелесообразно.

Таблица 4

Составы тяжелых бетонов с ЦСМ

№ состава	Содержание ЦСМ, %	Расход материалов, кг/м ³				Осадка конуса бетонной смеси, см
		портландцемент	песок	гравий	С-3	
1	-	350	800	1050	-	2-4
2	20	280				
3	30	245				
4	40	210			4,2	

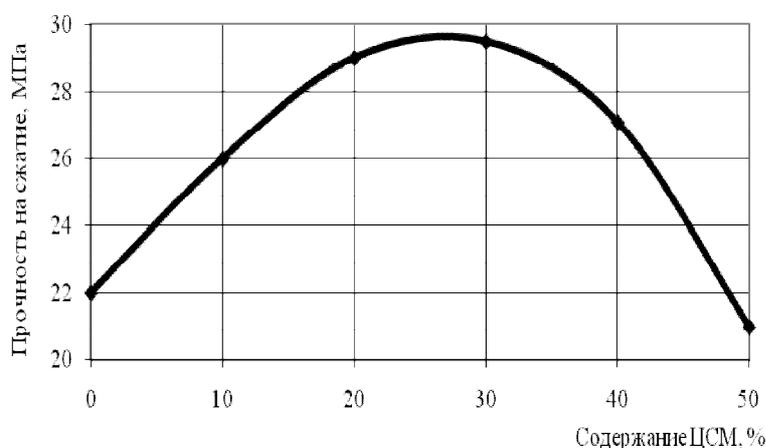
Таблица 5

Результаты испытаний составов тяжелых бетонов на различных цементах

№ состава	Плотность бетонной смеси, кг/м ³	Средняя прочность бетона после ТВО, МПа	Прирост прочности после ТВО, %	Средняя прочность бетона в возрасте 28 суток н.тв., МПа	Прирост прочности после 28 суток н.тв., %
ЦЕМШ/А-К(Ш-П)32,5 ОАО «Ульяновскцемент»					
1	2330	17,9	-	29,5	-
2	2370	23,1	29,1	29,5	0
3	2290	19,7	10,1	23,4	-20,7
4	2230	15,1	-15,6	20,1	-32
ПЦ500Д0 ОАО «Вольскцемент»					
1	2320	33,7	-	46,1	-
2	2335	34,0	0,9	46,8	1,5
3	2280	30,4	-8,9	41,0	-11,1
4	2240	27,2	-19,3	28,2	-38,8
ПЦ400Д20 ОАО «Мордовцемент»					
1	2320	24,5	-	33,0	-
2	2340	29	18	34,6	4,8
3	2270	25,1	2	31,0	-6,1
4	2220	22,9	-6,5	27,9	-15,5

Главным выводом из этой части работы является то, что оптимальные условия твердения бетона с ЦСМ – тепловлажностная обработка. Такие условия легко реализуются на заводах ЖБИ и КПКД.

С учетом полученных результатов проведено исследование по установлению эффективности ЦСМ в составе тяжелого бетона, твердеющего при ТВО с температурой изотермической выдержки $t=95-100^{\circ}\text{C}$. В качестве вяжущего использовали портландцемент ПЦ400Д20 ОАО «Мордовцемент».

Рис. 2. Влияние ЦСМ на прочность бетона после ТВО при $t=95^{\circ}\text{C}$

Как видно из рис. 2, увеличение температуры изотермической выдержки до 95°C привело к существенному повышению прочности тяжелого бетона. Наибольший прирост прочности (22 %) бетона обеспечивается при введении ЦСМ в количестве 20-30 %. Замена части портландцемента на ЦСМ может достигать 45 %.

Полученные результаты наглядно свидетельствуют о ЦСМ как пуццоланической добавке, которая наиболее эффективна при производстве сборного железобетона с ТВО, где повышение прочности пока не является основной задачей, а экономия вяжущего весьма актуальна.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Звездов А.И., Малинина Л.А., Руденко И.Ф. Технология бетона и железобетона в вопросах и ответах. – М.: НИИЖБ, 2005. – 446 с.
2. Баженов Ю.М., Демьянова В.С., Калашников В.И. Модифицированные высокопрочные бетоны. – М.: АСВ, 2006. – 368 с.
3. Цицишвили Г.В. Клиноптилолит и другие природные цеолиты // Труды симпозиума по вопросам исследования и применения клиноптилолита. – Тбилиси: Мецниереба, 1977. – С. 12-21.
4. Морозова Н.Н. Модификация портландцемента цеолитсодержащей породой для получения смешанного вяжущего / Авторефер. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук. – Казань, 1997. – 20 с.
5. Морозов Н.М., Хохряков О.В., Хозин В.Г. Сравнительная оценка мельниц по размолоспособности кварцевого песка и его эффективности в цементных бетонах // Известия КазГАСУ, 2011, № 1. – С. 177-181.
6. Дмитриев А.М., Юдович Б.Э., Власова М.Т. и др. Гидратация цементов с крентами // Гидратация и твердение вяжущих. – Львов, 1981. – С. 234-237.
7. Клавини З.В., Алкснис Ф.Ф., Кауке А.К. и др. Влияние активного кремнезема на взаимодействие трехкальциевого алюмината с гипсом // Неорганические стекла, покрытия и материалы, 1979, № 4. – С. 117-124.
8. Калашников В.И. Основы пластифицирования минеральных дисперсных систем для производства строительных материалов/Дисс. д-ра техн. наук (в форме науч. докл.). – Воронеж, 1996. – 89 с.

REFERENCES

1. Zvezdov A.I., Malinina L.A., Rudenko I.F. Technology of concrete and ferro-concrete in questions and answers. – M: NIIZHB, 2005. – 446 p.
2. Bazhenov J.M., Demyanov V.S., Kalashnikov V.I. The modified high-strength concrete. – M.: ACB, 2006. – 368 p.
3. Tsitsishvili G.V. Klinoptilolit and other natural zeolites//Works of a symposium concerning research and application klinoptilolit. – Tbilisi: Metsnieereba, 1977. – P. 12-21.
4. Morozova N.N. Updating portland cement zeolite breed for reception mixed knitting / The master's thesis author's abstract on competition of degree of a Cand. Tech.Sci. – Kazan, 1997. – 20 p.
5. Morozov N.M., Hohrjakov O.V., Khozin V.G. Comparative estimation of mills on ability to a grinding quartz sand and its efficiency in cement concrete //Izvestija KazGASU, 2011, № 1. – P. 177-181.
6. Dmitriev A.M., Judovich B.E., Vlasova M.T., etc. Hydration of cements with krenty//Hydration and hardening the knitting. – Lvov, 1981. – P. 234-237.
7. Klavini Z.V., Alksnis F.F., Cauca A.K., Etc. Influence active silica on interaction tricalcium aluminate with plaster // Inorganic glasses, coverings and materials, 1979, № 4. – P. 117-124.
8. Kalashnikov V.I. Bases of plasticizing of mineral disperse systems for manufacture of building materials/diss. Dr. Sci. Tech. (in the form of scientific reports). – Voronezh, 1996. – 89 p.