

УДК 691.311: 691.54: 666.952

Халиуллин Марат Ильсурович

кандидат технических наук, доцент

E-mail: khaliullin@kgasu.ru

Файзрахманов Ильдар Идрисович

аспирант

E-mail: faizrahmanov92@gmail.com

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

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

**Влияние молотого известняка
на свойства композиционного гипсового вяжущего
с применением термоактивированной глины
в качестве пуццоланового компонента**

Аннотация

Постановка задачи. Целью настоящей работы явилось исследование влияния добавки молотого известняка на основные физико-механические свойства композиционного гипсового вяжущего, в состав которого в качестве гидравлических компонентов входят портландцемент и пуццолановая добавка термоактивированной глины, для сокращения расхода более дорогостоящих обжиговых компонентов вяжущего.

Результаты. С применением стандартных методов исследования строительных материалов получены зависимости, характеризующие влияние добавки молотого известняка на водопотребность композиционного гипсового вяжущего, плотность, прочность, водопоглощение, водостойкость искусственного камня на его основе. Установлено, что введение в состав композиционного гипсового вяжущего известняка при удельных поверхностях 500-800 м²/кг в количестве до 5-10 % по массе вызывает увеличение прочности при сжатии на 15 % по сравнению с контрольными образцами. При введении до 10-15 % по массе известняка с дисперсностью, соответственно, 300 и 500-800 м²/кг прочность остается на уровне бездобавочных образцов с сохранением показателя коэффициента размягчения, отвечающего водостойким вяжущим.

Выводы. Значимость полученных результатов для строительной отрасли состоит в получении композиционного гипсового вяжущего с добавкой молотого известняка определенной дисперсности, введение которой обеспечивает получение показателей прочности и водостойкости вяжущего на уровне бездобавочных образцов при снижении расхода дорогостоящих обжиговых компонентов.

Ключевые слова: композиционное гипсовое вяжущее, молотый известняк, минеральный наполнитель, коэффициент размягчения, удельная поверхность.

Введение

Получение и применение минеральных вяжущих веществ с введением пуццолановых добавок для повышения показателей свойств известно еще в эпоху Древних Египта и Рима. Исследованиями, выполненными в 30-50-е годы XX века научными школами П.П. Будникова, А.В. Волженского, А.В. Ферронской и других, показано, что наиболее эффективным способом повышения водостойкости и прочности материалов на основе гипсовых вяжущих является применение гипсоцементнопуццолановых композиций [1-2]. Дальнейшее развитие исследований по получению водостойких материалов и изделий на основе гипсовых вяжущих связано с созданием композиционных гипсовых вяжущих (КГВ) [3-5].

В конце XX века в качестве высокоактивной пуццолановой добавки в составе цементных и гипсовых композиций находят применение метакаолин, но месторождения каолиновых глин имеют ограниченное распространение, что снижает доступность и способствует увеличению стоимости добавки метакаолина. Подобная проблема существует и для других известных видов эффективных пуццолановых добавок.

В связи с этим, актуальной проблемой для получения КГВ с высокими показателями водостойкости, является поиск доступных и эффективных пуццолановых добавок. В последние годы в ряде стран мира выполняются исследования, направленные на получение пуццолановых добавок из термоактивированного глинистого сырья с различным содержанием каолинита.

Введение в состав вяжущих минеральных наполнителей взамен части более дорогих обжиговых составляющих является одним из направлений экономии энергозатрат при производстве вяжущих и снижения их стоимости. В ряде работ по исследованию влияния минеральных наполнителей различной природы на свойства гипсовых вяжущих показана эффективность применения добавки молотого известняка [6]. В работах [7-9] установлено, что эффективность добавок карбонатных наполнителей в цементные композиции повышается при их введении совместно алюмосодержащими добавками, например, шлаками, термоактивированными глинами и др.

Целью настоящей работы явились исследования по определению влияния на основные свойства КГВ с термоактивированной глиной в качестве пуццоланового компонента содержания и дисперсности добавки молотого известняка, для сокращения расхода более дорогостоящих обжиговых компонентов вяжущего без существенного снижения показателей его свойств.

Методы и материалы

Приготовление КГВ осуществлялось смешением компонентов гипсоцементнопуццолановой композиции, добавки гиперпластификатора Melflux 2651 F и минерального наполнителя – известняка.

В качестве компонентов гипсоцементнопуццолановой композиции в составе КГВ использовались:

- гипс строительный марки Г-5БП по ГОСТ 125;
- портландцемент марки ПЦ 500-Д0-Н по ГОСТ 10178;
- глина Сарай-Чекурчинского месторождения, подвергнутая термоактивированию.

Исходный химический состав глины (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. Исходный минералогический состав глины (в % по массе): кварц – 28; слюда – 10; ортоклаз – 7; плагиоклаз – 8; смешанно-слоистый глинистый минерал – 40; хлорид – 4. Исходный гранулометрический состав глины (в % по массе): глинистых фракций – 49,5; пылевидных – 37,1; песчаных – 13,4.

Термическая активация глины согласно результатам ранее выполненных исследований [2] выполнялась в муфельной лабораторной печи при температуре 400 °С в течение 4 часов при скорости нагрева 1,7 °С в минуту. Подвергнутая термоактивации глина размалывалась в лабораторной планетарной мельнице до достижения дисперсности, характеризуемой показателями удельных поверхностей 300, 500 и 800 м²/кг.

В состав КГВ вводилась добавка гиперпластификатора Melflux 2651 F в твердом агрегатном состоянии производства BASF Constraction Polymers в количестве 0,8 % от массы вяжущего [2].

В работе исследовано введение в качестве минерального наполнителя в состав КГВ добавки известняка, добываемого ООО «Добрятинское карьероуправление» (Владимирская область) по ТУ 5743-002-37479474-2014. Минералогический состав известняка (в % по массе): CaCO_3 – 92,9; MgCO_3 – 4,1; глина и мелкие пылевидные фракции – 3. Известняк предварительно размалывался в планетарной мельнице до удельных поверхностей 300, 500 и 800 м²/кг.

Определение необходимого количества добавки термоактивированной глины в составе гипсоцементнопуццолановой композиции осуществлялось по методике, предложенной в МИСИ им. В.В. Куйбышева [4].

Испытания КГВ выполнялись по ГОСТ 23789. Образцы для испытания на определение прочности, средней плотности, водопоглощения по массе, коэффициента размягчения выдерживались в камере нормального твердения в течение 28 суток, после чего высушивались при 55 °С до достижения постоянной массы. Коэффициент размягчения определялся по методике ТУ 21-0284757.

Результаты и обсуждение результатов

Результаты выполненных исследований по определению необходимого количества добавки термоактивированной глины Сарай-Чекурчинского месторождения, размолотой до достижения удельной поверхности 200, 300, 500 и 800 м²/кг, для получения гипсоцементнопуццолановой композиции, показали (рис. 1), что с увеличением тонкости помола необходимое содержание пуццолановой добавки уменьшается от 30 до 10 % от массы гипсоцементнопуццолановой композиции или от 100 до 30 % от массы портландцемента.

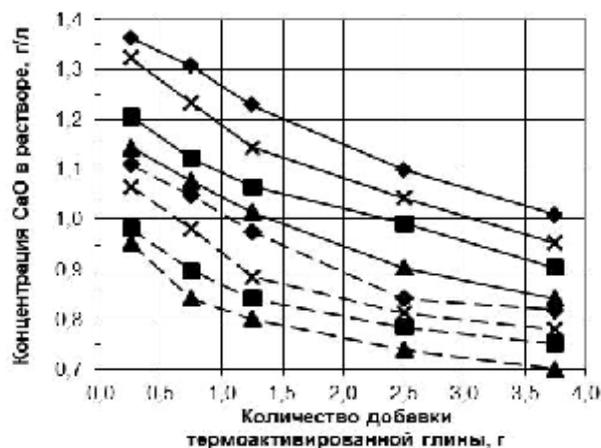


Рис. 1. Кинетика поглощения СаО добавкой термоактивированной глины:
концентрация СаО в растворе для препаратов:
1, 2, 3, 4 – 5 суточного возраста; 5, 6, 7, 8 – 7 суточного возраста.
Удельная поверхность термоактивированной глины, м²/кг:
1, 5 – 200; 2, 6 – 300; 3, 7 – 500; 4, 8 – 800

На рис. 2 представлены результаты исследований по определению необходимого количества известной высокоэффективной пуццолановой добавки метакеолина для получения гипсоцементнопуццолановой композиции.

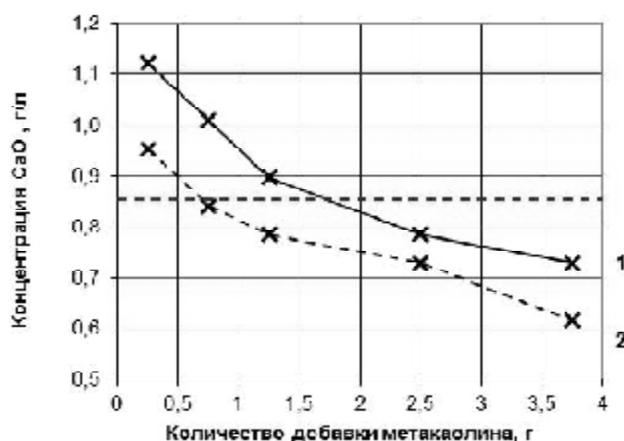


Рис. 2. Кинетика поглощения СаО добавкой метакеолина:
концентрация СаО в растворе для препаратов: 1 – 5 суточного возраста; 2 – 7 суточного возраста

Представленные данные демонстрируют, что необходимое содержание метакеолина составляет 30 % от массы портландцемента, что сопоставимо с полученными результатами для ранее рассмотренной добавки термоактивированной глины, размолотой после обжига до удельной поверхности 800 м²/кг и демонстрируют ее достаточно высокую эффективность в качестве пуццоланового компонента.

На следующем этапе работы с целью снижения содержания дорожных обжиговых компонентов в составе КГВ и его стоимости исследовано влияние на свойства вяжущего введения добавки минерального наполнителя – молотого известняка.

Результаты исследований влияния введения добавки молотого известняка различной дисперсности в количестве до 20 % на основные физико-механические свойства КГВ представлены на рис. 3-6.

По данным исследований происходит увеличение водопотребности КГВ с 27 до 28 % при введении свыше 15 % по массе добавки известняка, размолотого до удельных поверхностей 300 и 500 м²/кг и свыше 5 % известняка, размолотого до удельной поверхности 800 м²/кг.

При введении до 10 % по массе известняка с удельной поверхностью 300 м²/кг прочность при сжатии искусственного камня на основе КГВ сохраняется на уровне контрольных образцов без введения известняка (рис. 3). Дальнейшее увеличение содержания известняка данной дисперсности приводит к монотонному снижению прочностных показателей искусственного камня. При введении добавки известняка в количестве до 10 % по массе при удельной поверхности 500 м²/кг, а также до 5 % по массе при удельной поверхности 800 м²/кг прочность искусственного камня повышается на 15 % по сравнению с контрольными образцами. При содержании в составе вяжущего добавки известняка, размолотого до удельных поверхностей 500 и 800 м²/кг, в количестве до 15 % по массе прочность искусственного камня сохраняется на уровне контрольных образцов с дальнейшим ее снижением при увеличении содержания известняка.

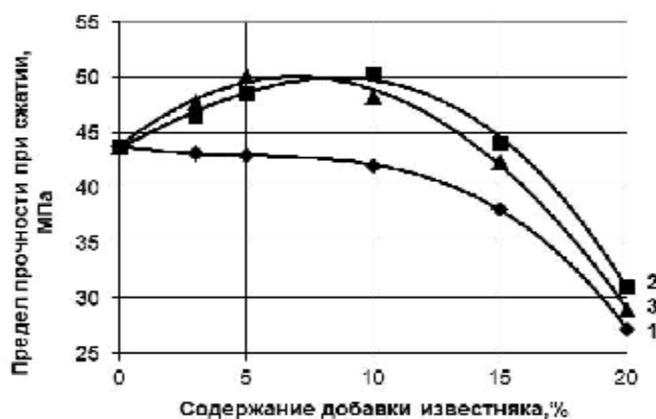


Рис. 3. Влияние содержания молотого известняка на прочность при сжатии искусственного камня на основе КГВ. Удельная поверхность известняка, м²/кг: 1 – 300; 2 – 500; 3 – 800

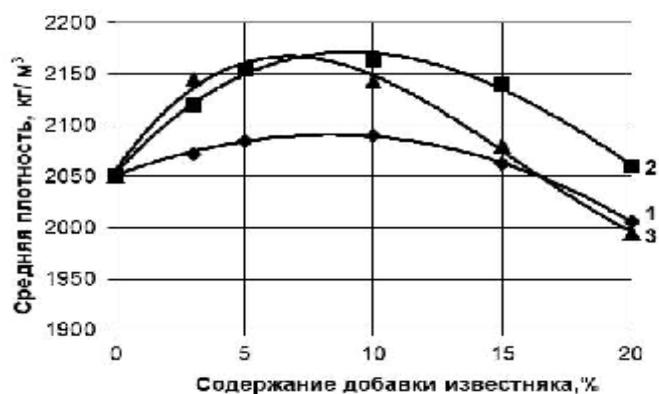


Рис. 4. Влияние содержания молотого известняка на плотность искусственного камня на основе КГВ. Удельная поверхность известняка, м²/кг: 1 – 300; 2 – 500; 3 – 800

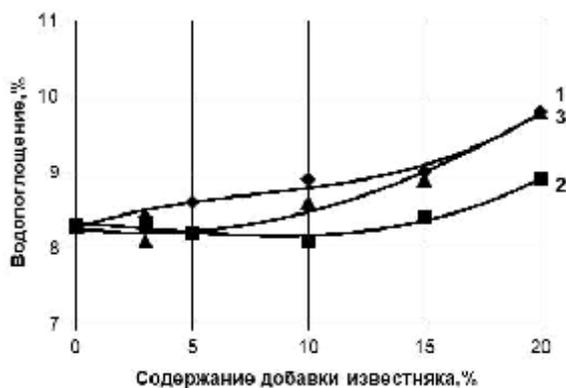


Рис. 5. Влияние содержания молотого известняка на водопоглощение по массе искусственного камня на основе КГВ.

Удельная поверхность известняка, м²/кг: 1 – 300; 2 – 500; 3 – 800

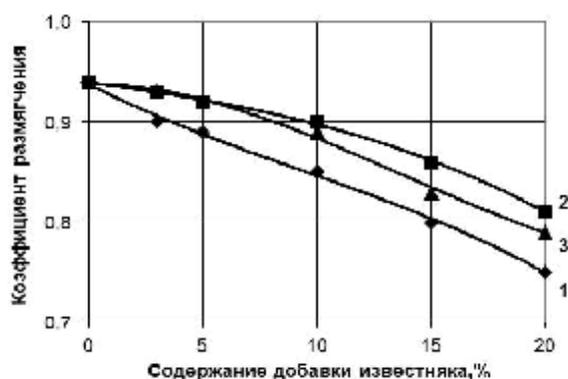


Рис. 6. Влияние содержания молотого известняка

на водостойкость искусственного камня на основе КГВ.

Удельная поверхность известняка, м²/кг: 1 – 300; 2 – 500; 3 – 800

Наблюдаемый характер изменения прочностных показателей искусственного камня на основе КГВ при введении определенных количеств известняка с различной удельной поверхностью может быть объяснен описанным в работах В.И. Соломатова и Л.И. Дворкина [8] эффектом, обусловленным тем, что некоторый объем наполнителей с оптимальным размером частиц в сочетании с частицами вяжущего участвует в образовании кластерных структур, способствуя упорядочению структуры, снижению поврежденности и повышению прочностных характеристик композиционных строительных материалов. При этом, по мере повышения дисперсности, кристаллохимической близости к вяжущему, увеличивается эффективность частиц наполнителей как подложек направленного кристаллообразования при формировании структуры искусственного камня [10].

О возможности влияния молотого известняка на процессы структурообразования искусственного камня на основе КГВ в соответствии с вышеназванными механизмами, обеспечивающими повышение прочностных показателей, может свидетельствовать увеличение плотности образцов при введении добавки известняка в количестве 10 % по массе при удельной поверхности 500 м²/кг и 5 % по массе при удельной поверхности 800 м²/кг с 2052 кг/м³ для контрольного бездобавочного образца до, соответственно, 2163 и 2157 кг/м³ (рис. 4) при некотором снижении водопоглощения (рис. 5).

По данным, приведенным на рис. 6, увеличение содержания молотого известняка рассмотренной дисперсности в составе КГВ вызывает постепенное снижение коэффициента размягчения искусственного камня на его основе. При этом при содержании известняка с удельными поверхностями 500 и 800 м²/кг до 20 % по массе показатель коэффициента размягчения образцов остается на уровне 0,8, то есть КГВ продолжает относиться к водостойким.

Заключение

Введение в составе КГВ на основе гипсоцементнопуццолановой композиции с термоактивированной глиной в качестве пуццоланового компонента молотого до удельных поверхностей 500-800 м²/кг известняка в количестве 5-10 % по массе при сохранении водопотребности вяжущего приводит к увеличению прочности при сжатии на 15 % по сравнению с контрольными образцами без введения известняка.

При введении известняка с удельной поверхностью 300 м²/кг до 10 % по массе или до 15 % по массе с удельной поверхностью 500-800 м²/кг прочность сохраняется на уровне бездобавочных образцов с сохранением показателя коэффициента размягчения на уровне водостойких вяжущих.

Дальнейшее увеличение содержания молотого известняка в составе КГВ приводит к постепенному увеличению водопотребности вяжущего, снижению прочности, плотности, коэффициента размягчения.

Таким образом, введение добавки известняка в оптимальных количествах и дисперсности обеспечивает получение показателей прочности и водостойкости КГВ на уровне бездобавочных образцов при снижении расхода более дорогостоящих обжиговых минеральных компонентов вяжущего.

Список библиографических ссылок

1. Белов В. В., Бурьянов А. Ф., Яковлев Г. И., Петропавловская В. Б., Фишер Х.-Б., Маева И. С., Новиченкова Т. Б. Модификация структуры и свойств строительных композитов на основе сульфата кальция. М. : Де Нова. 2012. 196 с.
2. Рахимов Р. З., Халиуллин М. И., Гайфуллин А. Р. Состав и гидравлическая активность керамзитовой пыли // Цемент и его применение. 2013. № 1. С. 124–128.
3. Токарев Ю. В., Гинчицкий Е. О., Яковлев Г. И., Бурьянов А. Ф. Эффективность модификации гипсового вяжущего углеродными нанотрубками и добавками различной дисперсности // Строительные материалы. 2015. № 6. С. 84–87.
4. 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.
5. Хасимова А. С., Морозова Н. Н., Хозин В. Г. Литой бетон на основе композиционного гипсового вяжущего // Сухие строительные смеси. 2015. № 3. С. 22–24.
6. Алтыкис М. Г., Халиуллин М. И., Рахимов Р. З., Морозов В. П., Бахтин А. И. Влияние карбонатных наполнителей на свойства ангидритового вяжущего // Известия высших учебных заведений. Строительство. 1998. № 2. С. 51–53.
7. Antoni M., Rossen J., Martirena F., Scrivener K. Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone // Cement and Concrete Research. 2012. Vol. 42. P. 1579–1589.
8. Zhang S., Lu D., Xu Z. Effect of dolomite powders on the hydration and strength properties of cement mortars: proc. XIV International Congress on the Chemistry of cement / Beijing, China, 2015. P. 318.
9. Nocun-Wczelik W., Szybalski M., W. Zugaj E. Hydration of Portland cement with Dolomite: proc. XIV International Congress on the Chemistry of cement / Beijing, China, 2015. P. 320.
10. Дворкин Л. И., Соломатов В. И., Выровой В. Н., Чудновский С. М. Цементные бетоны с минеральными наполнителями. К. : Будивельник, 1996. 136 с.

Khaliullin Marat Isurovich

candidate of technical sciences, associate professor

E-mail: khaliullin@kgasu.ru

Faizrakhmanov Ildar Idrisovich

post-graduate student

E-mail: faizrakhmanov92@gmail.com

Kazan State University of Architecture and Engineering

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

The effect of ground limestone on the properties of a composite gypsum binder using thermally activated clay as a pozzolan component

Abstract

Problem statement. The purpose of this work is to study the effect of addition of ground limestone on the basic physical and mechanical properties of the composite gypsum binder, which includes Portland cement and pozzolanic additive of thermally activated clay as hydraulic components to reduce the consumption of more expensive firing components of the binder.

Results. With the use of standard methods for the study of building materials, the dependences characterizing the effect of the addition of ground limestone on the water demand of the composite gypsum binder, density, strength, water absorption, water resistance of the artificial stone on its basis are obtained. It was found that the introduction of a composite gypsum binder limestone into the composition at specific surfaces of 500-800 m²/kg in an amount of up to 5-10 % by weight causes an increase in compressive strength by 15 % compared to the control samples. With the introduction of up to 10-15 % by weight of limestone with a dispersion, respectively, 300 and 500-800 m²/kg, the strength remains at the level of non-additive samples with the preservation of the softening coefficient corresponding to the water-resistant binder.

Conclusions. The significance of the results for the construction industry is to obtain a composite gypsum binder with the addition of ground limestone of a certain dispersion, the introduction of which provides indicators of strength and water resistance of the binder at the level of non-additive samples with a reduction in the consumption of expensive firing components.

Keywords: composite gypsum binder, ground limestone, mineral filler, softening coefficient, specific surface area.

References

1. Belov V. V., Buryanov A. F., Yakovlev G. I., Petropavlovskaya V. B., Fisher H.-B., Maeva I. S., Novichenkova T. B. Modification of the structure and properties of building composites based on calcium sulfate. M. : De Nova, 2012. 196 p.
2. Rachimov R. Z., Khaliullin M. I., Gayfullin A.R. Structure and hydraulic activity of a claydite dust // Cement i ego primeneniye. 2013. № 1. P. 124–128.
3. Tokarev Yu. V., Ginchitsky E. O., Yakovlev G. I. Burianov A. F. Efficiency of Modification of a Gypsum Binder with Carbon Nanotubes and Additives of Various Dispersity // Stroitelnye materialy. 2015. № 6. P. 84–87.
4. Izotov V. S., Muhametrahimov R. Kh., 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.
5. Khasimova A. S., Morozova N. N., Khozin V. G., Vlasov V. V. Cast concrete based on composite gypsum binder // Suhie stroitelnye smesi. 2015. № 3. P. 22–24.
6. Altykis M. G., Khaliullin M. I., Rachimov R. Z., Morozov V. P., Bakhtin A. I. Effect of carbonate fillers on properties of anhydrite binder // Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenii. Stroitelstvo. 1998. № 2. P. 51–53.
7. Antoni M., Rossen J., Martirena F., Scrivener K. Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone // Cement and Concrete Research. 2012. Vol. 42. P. 1579–1589.
8. Zhang S., Lu D., Xu Z. Effect of dolomite powders on the hydration and strength properties of cement mortars: proc. XIV International Congress on the Chemistry of cement / Beijing. China, 2015. P. 318.
9. Nocun-Wczelik W., Szybalski M., W. Zugaj E. Hydration of Portland cement with Dolomite: proc. XIV International Congress on the Chemistry of cement / Beijing. China, 2015. P. 320.
10. Dvorkin L. I., Solomatov V. I., Vyrovoy V. N., Chudnovsky S. M. Cement concrete with mineral fillers. K. : Budivelnik, 1996. 136 p.