

УДК 666.942+543.572.3

Панина А.А. – младший научный сотрудник

E-mail: panina273@yandex.ru

Лыгина Т.З. – доктор геолого-минералогических наук

E-mail: lygina@geolnerud.ru

Губайдуллина А.М. – кандидат технических наук

E-mail: alfsub@mail.ru

Николаев К.Г. – научный сотрудник

E-mail: 2462728@mail.ru

Халитова А.Н. – инженер

E-mail: ahalitova@mail.ru

Центральный научный исследовательский институт геологии нерудных полезных ископаемых

Адрес организации: 420097, Россия, г. Казань, ул. Зинина, д. 4

Исследование портландцемента с модифицированной цеолитсодержащей добавкой

Аннотация

Целью работы являлось исследование влияния добавки на основе цеолитсодержащей кремнистой породы, прошедшей предварительную обработку на электромассклассификаторе, на свойства портландцемента.

В ходе исследований применялись методы термогравиметрического анализа для изучения влияния добавки на процесс гидратации, а также стандартные методики для определения прочностных характеристик.

Установлено, что активация цеолитсодержащей породы в электромассклассификаторе позволяет увеличить выход тонкодисперсной фракции и улучшить прочностные свойства портландцемента.

Ключевые слова: портландцемент, добавка, цеолитсодержащая кремнистая порода, термический анализ.

Одним из эффективных способов улучшения качества цемента является применение различных минеральных добавок. Увеличение доли и видов минеральных добавок в последнее время связано со стремлением целесообразно и полно использовать их гидравлическую активность и положительное влияние на структурообразование цементного камня и бетонов, формирование технологических и строительно-технических свойств [1]. Исследования, направленные на введение минеральных добавок в достаточно дорогостоящее вяжущее – цемент, ведутся на протяжении уже многих лет [2].

В ранее проведенных нами исследованиях была показана возможность улучшения качества портландцемента путем дополнительной обработки сырьевой цементной шихты в электромассклассификаторе. Данный нетрадиционный способ обработки сырья, сопровождающийся активацией частиц, может быть также использован для повышения качества применяемых минеральных добавок. Принцип работы электромассклассификатора основан на явлении, позволяющем в закрытом объеме получать плотные заряженные аэрозоли под действием турбулентного потока газов с последующим разделением в результате воздействия комбинации разнонаправленных сил [3].

В последние годы особое внимание обращено на различные цеолитсодержащие породы. Рассматривается их применение для получения широкого спектра строительных материалов (вяжущих, теплоизоляционных, керамических и др.). Полученные результаты показали перспективность использования данного сырья [4].

В нашей работе рассмотрена возможность улучшения качества портландцемента путем введения в него цеолитсодержащей кремнистой породы, подвергнутой предварительной активации в электромассклассификаторе. Методика исследований заключалась в следующих этапах:

1. Определение минерального и гранулометрического состава исходной цеолитсодержащей породы.

2. Модификация цеолитсодержащей породы в электромассклассификаторе с оценкой дисперсности полученных фракций.

3. Определение прочностных характеристик исходного цемента и цемента, содержащего различные фракции модифицированной добавки.

4. Исследование продуктов гидратации и твердения методами термического анализа (ТГ-ДТГ).

Минеральный состав исходной цеолитсодержащей породы представлен ОКТ-фазой – 27 %, кальцитом – 21 %, цеолитом (клиноптилолит) – 18 %, глинистыми минералами – 17 %. После переработки (активации) цеолитсодержащей породы в электромассклассификаторе типа СМГ – ЭМК – 005 – 1, производительностью 50 кг в час, были получены 2 фракции: мелкодисперсная (№ 1) и тонкодисперсная (№ 2). Содержание частиц размером менее 5 мкм во фракции № 1 составляет 33 %, во фракции № 2 – 72 %. Методом низкотемпературной сорбции азота была определена удельная поверхность по БЭТ полученных фракций цеолитсодержащей добавки: 78 мг/г для фракции № 1 и 89 мг/г для фракции № 2. Обе фракции активированного сырья вводились в качестве добавки-наполнителя в товарный портландцемент в количестве 10-30 %. В работе использовался цемент марки М 400 (производитель ОАО «Ульяновскцемент», ГОСТ 10178-85) и цемент класса ЦЕМ I 42,5 Н (производитель ОАО «Мордовцемент», ГОСТ 31108-2003). Содержание основных минералов в данных цементах (М 400 ОАО «Ульяновскцемент» и ЦЕМ I 42,5 Н ОАО «Мордовцемент») соответственно следующее: C_3S – 65 % и 67 %, C_2S – 15 % и 17 %, C_3A – 8 % и 2 %, C_4AF – 3 % и 11 %. Физико-механические свойства полученного смешанного вяжущего определялись в соответствии с методиками, указанными в ГОСТ 310.1-ГОСТ 310.4.

В табл. 1 приведены прочностные характеристики полученных образцов.

Таблица 1

Влияние цеолитсодержащей добавки на прочностные характеристики цемента

Содержание и вид добавки, %	Водопотребность цементного теста, %	Предел прочности, МПа				Марка по прочности
		через 7 суток		через 28 суток		
		при изгибе	при сжатии	при изгибе	при сжатии	
Портландцемент М 400						
-	-	6,4	27,5	6,9	34,4	300**
10 % фр.* № 1	-	6,6	33,6	8,0	47,9	400
20 % фр. № 1	-	6,3	34,6	7,8	49,0	500
30 % фр. № 1	-	5,4	25,1	7,4	35,8	300
10 % фр. № 2	-	6,5	34,8	7,0	44,5	400
20 % фр. № 2	-	5,7	30,0	7,1	40,1	400
30 % фр. № 2	-	4,3	18,0	7,0	30,2	300
Портландцемент ЦЕМ I 42,5 Н						
-	28,00	5,9	32,9	7,4	43,6	400
10 % фр. № 1	30,50	7,2	39,9	7,1	53,4	500
20 % фр. № 1	32,75	6,4	36,1	7,1	49,4	500
10 % фр. № 2	30,75	6,6	41,9	8,3	57,6	550
20 % фр. № 2	32,75	5,9	33,6	7,9	53,7	500

* – фракция

** – по прочностным показателям товарный цемент ОАО «Ульяновскцемент» не соответствовал марке, указанной на этикетке, поэтому ему была присвоена марка 300

Как видно из табл. 1, улучшение прочностных показателей наблюдается при введении добавки в количестве 10-20 % от массы цемента. Для низкомарочного цемента производителя ОАО «Ульяновскцемент» максимальные значения прочности при сжатии наблюдаются: при введении 20 % фракции № 1 – 49,0 МПа (увеличение на 42,4 %); при введении 10 % фракции № 2 – 44,5 МПа (увеличение на 29,4 %). При введении данной добавки в портландцемент класса ЦЕМ I 42,5Н получены следующие максимальные значения прочности при сжатии: при введении 20 % фракции № 1 – 53,4 МПа (увеличение

на 15,9 %); при введении 10 % фракции № 2 – 57,6 МПа (увеличение на 12,0 %). При этом марка цемента возрастает с 300 до 500 и с 400 до 550.

Введение цеолитсодержащей добавки повышает водопотребность цементного теста. При 20 % содержания добавки в цементе нормальная густота увеличилась с 28 % до 32,75 %. Начало схватывания исходного цемента – 2 часа 10 минут, конец схватывания – 4 часа 50 минут; начало схватывания цемента содержащего добавку увеличилось до 4 часов, конец схватывания – мало изменился.

Исследование особенностей термического поведения портландцемента с цеолитсодержащей добавкой и диагностика продуктов гидратации и твердения проводились методами термогравиметрического анализа. Были исследованы образцы цементного камня на основе портландцемента ЦЕМ I 42,5 Н без добавок и с добавками цеолитсодержащего сырья (фракция № 1 и фракция № 2).

Изучение термического поведения экспериментальных образцов осуществлялось в динамических неизотермических условиях на синхронном термоанализаторе STA 409 PC Luxx производства Netzsch. С целью обеспечения сопоставимости результатов отбирались одинаковые для всех образцов навески (30 мг) и режимы съемки. Исследуемые образцы нагревали от 30°C до 1000°C со скоростью 10 °C/мин в платиновых тиглях, закрытых проницаемыми крышками. Анализ проводился в воздушной среде.

Термическое поведение образца цементного камня без добавок представлено на рис. 1.

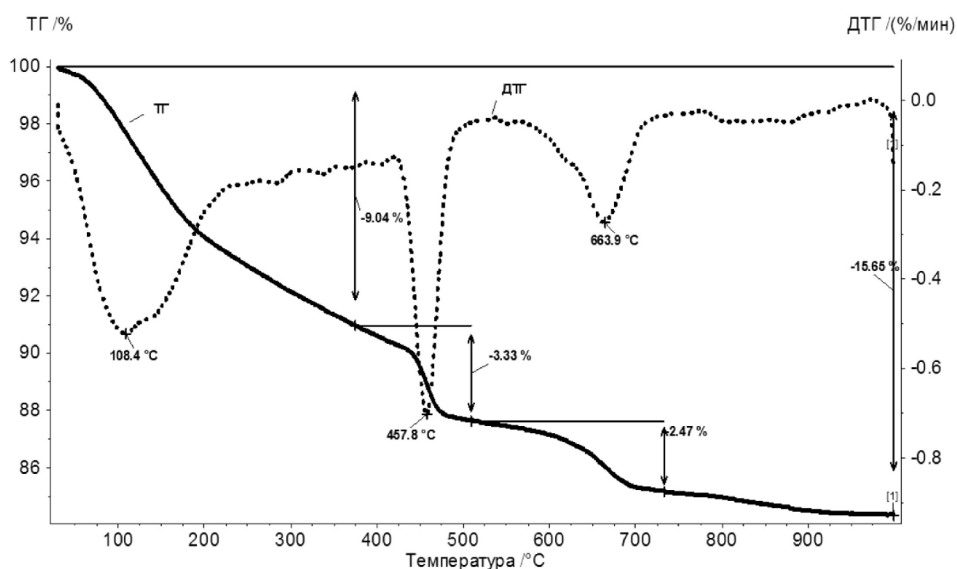


Рис. 1. Термическое поведение портландцемента (ЦЕМ I 42,5 Н исходный образец, 28 суток)

На термических кривых (ТГ-ДТГ) регистрируются три эндотермических эффекта. Первый эффект в интервале температур 30-375° с максимумом при 108,4°C относится к процессу дегидратации гидросульфоалюминатов кальция. Второй эффект дегидратации в интервале 375-510°C максимумом при 457,8°C свидетельствует о наличии портландита, третий интервал превращений 510-735° с максимумом при 663,9°C может быть отнесен к эндотермическому эффекту декарбонизации образующегося в процессах гидратации и твердения кальцита.

Для выделенных интервалов по кривым термогравиметрического и дифференциального термогравиметрического (ТГ-ДТГ) анализов, для исследуемых образцов были определены значения потери массы, являющиеся характеристикой степени термоактивности (табл. 2).

При рассмотрении образцов цементного камня различного возраста (1 и 28 суток) наличие протекающих процессов гидратации подтверждается заметным увеличением потери массы во всех рассматриваемых интервалах превращений. Так, для первого интервала изменение потери массы составляет 6,43-12,73 %. Во втором интервале – 1,19-3,47 % масс., в третьем – 3,24-5,91 % масс.

Таблица 2

Термические характеристики образцов портландцемента с цеолитсодержащей добавкой

Возраст	Состав вяжущего		Потеря массы в интервале температур, °С, % масс.			
	ЦЕМ I 42,5 Н	добавка	30-375	375-510	510-780	30-1000
1 сутки	100 %	-	7,74	1,77	2,19	12,28
1 сутки	90 %	10 % (фр.* № 1)	6,43	1,19	3,52	10,98
1 сутки	90 %	10 % (фр. № 2)	7,54	1,56	3,85	13,42
1 сутки	80 %	20 % (фр. № 1)	7,53	1,64	5,91	15,59
1 сутки	80 %	20 % (фр. № 2)	7,39	1,56	5,05	14,44
28 суток	100 %	-	9,04	3,33	2,47	15,65
28 суток	90 %	10 % (фр. № 1)	12,73	3,22	3,24	20,06
28 суток	90 %	10 % (фр. № 2)	8,56	3,47	3,45	16,44
28 суток	80 %	20 % (фр. № 1)	12,55	3,14	4,84	21,59
28 суток	80 %	20 % (фр. № 2)	11,00	3,19	4,34	19,21

* – фракция

Термические кривые (ТГ-ДТГ) образцов цементного камня с добавками цеолитсодержащей породы (в количестве 10 % масс.) различной дисперсности, подверженных гидратации в течение 28 суток, представлены на рис. 2.

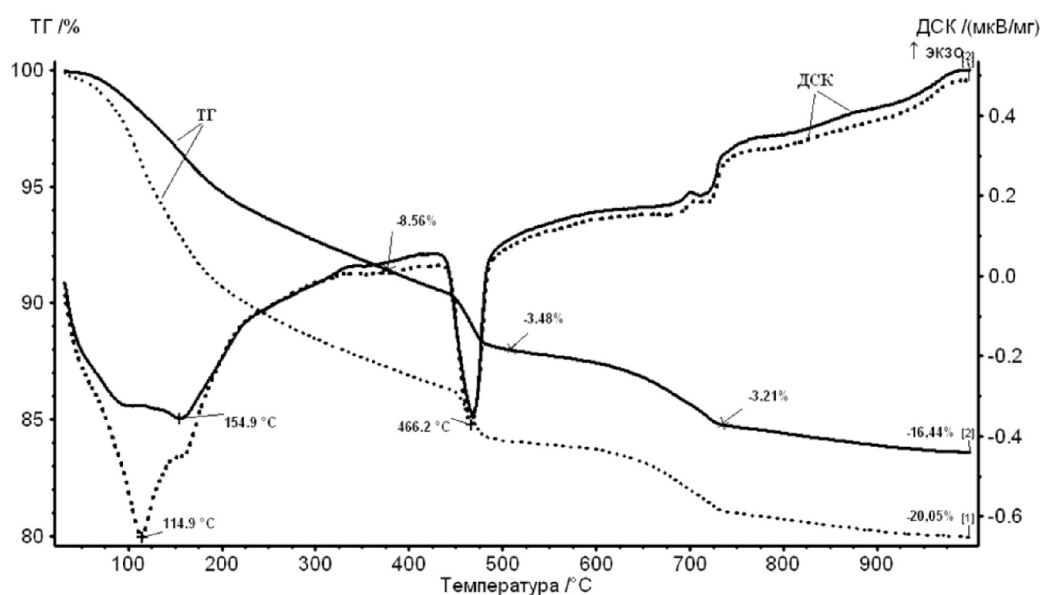


Рис. 2. Термическое поведение портландцементов с 10 %-ным содержанием добавок на основе цеолитсодержащего сырья (пунктирная линия – цемент с добавкой фр. № 1, сплошная линия – цемент с добавкой фр. № 2), 28 суток

Как видно из рис. 2, для этих образцов в основном наблюдаются характерные для гидратированных портландцементов термические эффекты. Тем не менее, внесение добавок приводит к изменению конфигурации кривых. Для образцов возрастом 28 суток конфигурация первого эндотермического эффекта имеет заметное уширение и раздвоенный характер, что свидетельствует о фазовых изменениях гидроалюмосиликатов при переходе от тиксотропно-кристаллического состояния в коллоидно-кристаллическое состояние.

Характер процесса водоотдачи для добавок, отличающихся дисперсностью, находит отражение в различной степени интенсивности низкотемпературного эффекта. Во время гидратации при затворении водой происходят фазовые превращения с образованием полиминеральной системы с различным содержанием воды в ее компонентах и соответственно с различным характером ее связанности в кристаллической структуре цементного камня. По-видимому, добавка тонкодисперсной фракции цеолитсодержащей

породы (фракция № 2), в отличие от мелкодисперсной фракции (фракция № 1), приводит к более равномерному распределению частиц и более полному протеканию процессов минералообразования, вследствие чего замедляется и процесс дегидратации при нагреве.

Наличие явно выраженного эндотермического эффекта в интервале 375-510°C, характерного для процесса дегидроксилизации гидроксида кальция (портландита) – одного из основных минералов процесса твердения портландцемента – позволяет однозначно оценить его количественное содержание.

Портландит играет важную роль в структуре цементного камня, образуя взаимные прорастания с тоберморитом (гелеобразное состояние) [5]. В указанном выше интервале других термоактивных фаз не регистрируется, поэтому обнаруженная потеря массы может быть отнесена только к содержанию портландита.

Был проведен анализ взаимосвязи содержаний портландита со значениями прочностных характеристик портландцемента. Установлено, что увеличение прочности при сжатии сопровождается некоторым снижением содержания портландита в цементном камне (рис. 3). Это может быть объяснено связыванием $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с активным кремнеземом добавки в плохо растворимый и более прочный гидросиликат [6]. Максимальное значение прочности при сжатии 57,6 МПа (достигнутое при 10 %-ном содержании фракции № 2) соответствует содержанию портландита в прогидратировавшем цементе 14,28 %. Такое отклонение от общей тенденции может быть объяснено высокой степенью дисперсности фракции № 2 (частицы размером менее 5 мкм составляют 72 %).

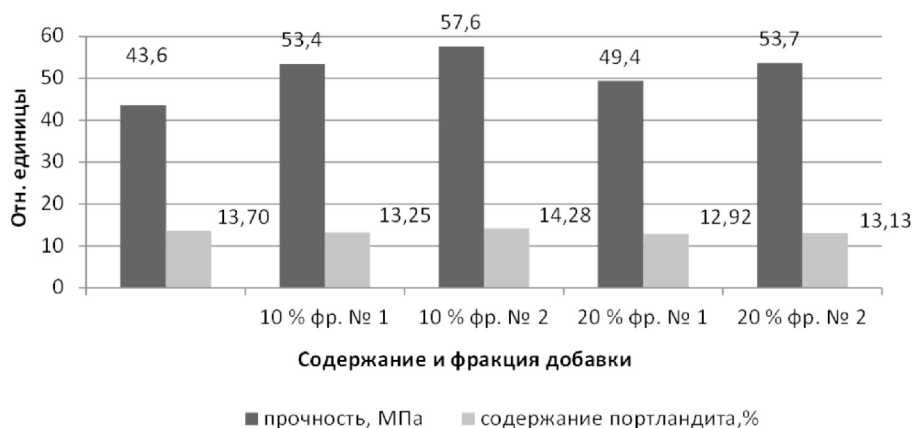


Рис. 3. Изменения показателей прочности при сжатии и содержания портландита в исследуемых образцах цементного камня с различными фракциями и содержанием модифицированной добавки и без добавки

Таким образом, проведенные нами исследования показали, что активация цеолитсодержащей породы в электромассклассификаторе позволяет увеличить выход тонкодисперсной фракции и улучшить прочностные свойства портландцемента. Для портландцемента более низкой марки наиболее эффективна мелкодисперсная фракция № 1 (20 %), прочность при сжатии увеличивается на 42,4 %. Для портландцемента ЦЕМ I 42,5 Н наиболее эффективна тонкодисперсная фракция № 2 (10 %), прочность возрастает на 12,0 %. Использование методов термического анализа позволяет осуществить контроль процесса гидратации.

Список литературы

1. Лесовик В.С., Жерновой Ф.Е., Глаголев Е.С. Использование природного перлита в составе смешанных цементов // Строительные материалы, 2009, июнь. – С. 84-87.
2. Мухаметрахимов Р.Х., Изотов В.С. Влияние активных минеральных добавок на гидратацию вяжущих и физико-механические свойства фиброцементных плит // Известия КГАСУ, 2011, № 2 (16). – С. 213-218.
3. Лыгина Т.З., Корнилов А.В., Панина А.А., Пермяков Е.Н. Способы повышения прочностных характеристик портландцемента // Цемент и его применение, 2010, № 5. – С. 124-126.

4. Овчаренко Г.И., Свиридов В.Л., Казанцева Л.К. Цеолиты в строительных материалах. – Барнаул: Изд-во Алт-ГТУ, 2000. – 320 с.
5. Справочник по химии цемента / Под ред. Б.В. Волконского, Л.Г. Судакаса. – Л.: Стройиздат, 1980. – 224 с.
6. Разработка активного минерального наполнителя для цементных вяжущих на основе природных ресурсов Мордовии / Электронное научное издание «Строительство, архитектура, дизайн» // marhdi.mrsu.ru: 2008. выпуск 2. http://marhdi.mrsu.ru/2008-2/pdf/20_Korotin.pdf (дата обращения: 25.07.2012).

Panina A.A. – junior research assistant

E-mail: panina273@yandex.ru

Lygina T.Z. – doctor of geology-mineralogical sciences

E-mail: lygina@geolnerud.ru

Gubaydullina A.M. – candidate of technical sciences

E-mail: alfgub@mail.ru

Nikolaev K.G. – research assistant

E-mail: 2462728@mail.ru

Khalitova A.N. – engineer

E-mail: ahalitova@mail.ru

The Central Scientific Research Institute of Geology of Industrial Minerals

The organization address: 420097, Russia, Kazan, Zinin str., 4

Research Portland cement with the modified zeolite-containing additive

Resume

This paper considers the possibility of improvement of Portland cement quality by addition the zeolite-containing siliceous rock. Before use the zeolite-containing siliceous rock has been activated at the electro mass classifier.

The thermogravimetric analysis methods were applied to studying of influence of additives on hydration process. Also standard techniques were applied for definition strength characteristics.

The results of experiments have shown, that activation of zeolite-containing siliceous rock at the electro mass classifier allows to increase output of the finely dispersed fractions. Applying of additive on its basis improves strength properties of Portland cement. Brend of Portland cements raises from 300 to 500 and from 400 to 550. The improving the compressive strength is accompanied by some reduction of portlandite content in a cement stone. It is explained by the occurrence of chemical reactions between components of the additive and portlandite as a result of that is formed badly soluble and stronger hydrosilicate. The methods of the thermal analysis allow to control the hydration processes.

Keywords: portland cement, additive, zeolite-containing siliceous formation, thermal analysis.

References

1. Lesovic V.S., Zhernovoy F.E., Glagolev E.S. Using natural perlite as a part of the mix-cements // Building materials, 2009, June. – P. 84-87.
2. Mukhametrakhimov R.Kh., Izotov V.S. Effect of active mineral additives on hydron of binder tatsiyu and physical-mechanical properties of fiber-cement plates// News of the KSUAE, 2011, № 2 (16) – P. 213-218.
3. Lygina T.Z., Kornilov A.V., Panina A.A., Permjakov E.N. Ways of increasing strength characteristics features of the portland cement // Cement and its application, 2010, № 5. – P. 124-126.
4. Ovcharenko G.I., Sviridov V.L., Kazantseva L.K. Zeolites in building materials // Barnaul: Publishers Alt-GTU, 2000. – 320 p.
5. The directory in cement chemistry / Under the editorship B.V. Volkonsky, L.G. Sudakas – L.: Stroyizdat, 1980. – 224 p.
6. Research of active mineral filler for cement binders on the basis of natural resource of Mordovia. / The electronic scientific edition «Building, architecture, design» // marhdi.mrsu.ru: 2008. publication 2. http://marhdi.mrsu.ru/2008-2/pdf/20_Korotin.pdf (reference date: 25.07.2012).