

УДК 691.544

**Медяник Ю.В.** – кандидат технических наук, старший преподаватель

E-mail: julia-707@mail.ru

**Казанский государственный архитектурно-строительный университет**

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

### **Исследование характера новообразований цементного камня при твердении в присутствии карбонатсодержащего наполнителя**

#### **Аннотация**

Изучено влияние карбонатсодержащего наполнителя из шлама водоумягчения ТЭЦ на процессы гидратации цементных композиций и характер новообразований, возникающих при их твердении. Показана эффективность его применения в качестве добавки, являющейся альтернативой природным карбонатам. Установлено, что при введении в состав цементного вяжущего карбонатсодержащего шлама повышается степень гидратации клинкерных минералов, увеличивается количество гидросиликатов кальция и образуются гидрокарбоалюминаты кальция. Показано, что это способствует росту прочности в процессе длительного твердения цементного камня.

**Ключевые слова:** смешанное вяжущее, добавки-наполнители, гидратация клинкерных минералов, структурообразование цементного камня, шлам водоумягчения.

Одним из эффективных способов улучшения физико-механических свойств смешанных вяжущих и влияния на процессы структурообразования цементного камня является введение тонкомолотых наполнителей. Воздействие, оказываемое добавками-наполнителями на свойства смешанных вяжущих, во многом определяется их природой [1, 2]. В зависимости от характера влияния на свойства цемента наполнители подразделяются на две основные группы:

- активные минеральные добавки – обладающие гидравлическими и (или) пущоланическими свойствами и изменяющие наименование цемента;

- инертные наполнители – улучшающие зерновой состав цемента и структуру затвердевшего цементного камня, не обладающие или обладающие слабыми гидравлическими или пущоланическими свойствами при нормальных условиях твердения.

Активные добавки и некоторые инертные наполнители участвуют в процессах гидратации цемента и выполняют структурообразующую роль на уровне физико-механического взаимодействия частиц композиционного материала [2].

Особое место среди минеральных наполнителей занимают природные карбонатные породы и карбонатсодержащие тонкомолотые добавки, характер влияния которых на формирование механически прочного конгломерата весьма сложен и обусловлен как химическими, так и физико-химическими процессами, протекающими в системе. В работах Будникова П.П., Тимашева В.В., Колбасова В.М. и ряда других авторов [3, 4] показано, что в процессе формирования цементного камня с карбонатными наполнителями возникают эпитаксические связи между частицами известняка и гелевидной фазой твердеющего цемента. Это способствует усилению адгезионного сцепления цементного камня с поверхностью известняка на 15-20 % по сравнению с гранитом, кварцем и другими породами и минералами [3]. Исследования микрошлифов 15-летнего хранения подтвердили взаимодействие во времени карбонатов кальция и магния с продуктами гидратации портландцемента [2].

В настоящее время основные химические аспекты формирования прочности смешанных цементов с карбонатсодержащими наполнителями объясняются образованием следующих соединений [2, 4-6]:

1) гидрокарбоалюминатов кальция  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot11\text{H}_2\text{O}$  и  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot30-32\text{H}_2\text{O}$  за счет взаимодействия кальцита с трехкальциевым алюминатом (гидроалюминатом);

2) основных карбонатов кальция  $\text{CaCO}_3\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot m\text{H}_2\text{O}$  в присутствии извести и гидрокальцитов  $\text{CaCO}_3\cdot6\text{H}_2\text{O}$ ;

3) томазита  $\{Ca_3[Si(OH)_6] \cdot 12H_2O\} \cdot (SO_4) \cdot (CO_3)$  при нормальной температуре твердения и скотита  $6CaO \cdot 6SiO_2 \cdot CaCO_3 \cdot 2H_2O$  при температуре выше 140 °C за счет внедрения карбоната в структуру гидросиликата.

Структура и прочность цементного камня из смешанных вяжущих с карбонатными наполнителями зависят от вещественного состава, прочности и структуры последних. В работе [7] установлено, что эффективность применения карбонатных наполнителей в цементах повышается при содержании в них  $CaCO_3$  более 60 % и прочности пород более 26 МПа, а цементный камень с известняковым наполнителем имеет более крупные и плотно упакованные агрегаты новообразований, пониженную интегральную пористость и средний размер пор. Это свидетельствует о том, что природные карбонатные наполнители участвуют как в процессах химического взаимодействия минералов цементного клинкера, так и в структурообразовании цементного камня на уровне физико-механических преобразований, а их использование позволяет направленно регулировать свойства цементных композиций.

Однако применение природных материалов в качестве добавок-наполнителей приводит к дополнительным затратам на их добычу, транспортировку и помол. Опыт работы отечественных и зарубежных предприятий показал целесообразность использования в качестве заменителя природных минеральных добавок побочных продуктов производства. При этом решается комплексная задача экономии сырья, энергии и ресурсов, а также утилизации побочных продуктов производства.

В Республике Татарстан одним из крупнотоннажных побочных продуктов энергетической отрасли является шлам водоумягчения, образующийся на ТЭЦ при известковании воды. Шлам имеет стабильный химико-минералогический состав (содержание  $CaCO_3$  до 80 %) и высокую степень дисперсности, обусловленную технологическим процессом его образования. Он не содержит свободной окиси кальция, окислов щелочных металлов, доступен в больших объемах и не требует значительных затрат на переработку, поэтому может быть рассмотрен в качестве альтернативы природному минеральному сырью при получении смешанных вяжущих [8].

В научно-технической и патентной литературе приводятся сведения о возможности использования шлама водоумягчения для получения гипсовых вяжущих и материалов на их основе, цементно-песчаных растворов, составов для цементации слабых грунтов [9-12].

Целью данной работы являлось исследование характера новообразований при твердении цементных композиций в присутствии карбонатсодержащего наполнителя на основе шлама водоумягчения ТЭЦ.

Объектами исследования являлись образцы цементного камня из портландцемента Ульяновского завода марки ПЦ400-Д20 и образцы, изготовленные из того же цемента с содержанием 20 % шлама. Карбонатсодержащий наполнитель вводился в портландцемент в сухом виде. Исследование степени гидратации и фазового состава продуктов гидратации проводилось с применением автоматизированного дифрактометра ДРОН-3М.

Составы и свойства цементных композиций, использованных для рентгенографических исследований, представлены в таблице. Дифрактограмма шлама приведена на рис. 1.

Таблица

#### Составы и свойства цементных композиций, использованных для рентгенографических исследований

Шифр образца		Состав вяжущего, %		Нормальная густота, %	Прочность при сжатии, МПа	
28 сут.	270 сут.	Цемент	Шлам		28 сут.	270 сут.
1	1a	100	-	25,7	73,3	91,6
2	2a	80	20	31,0	45,5	59,8

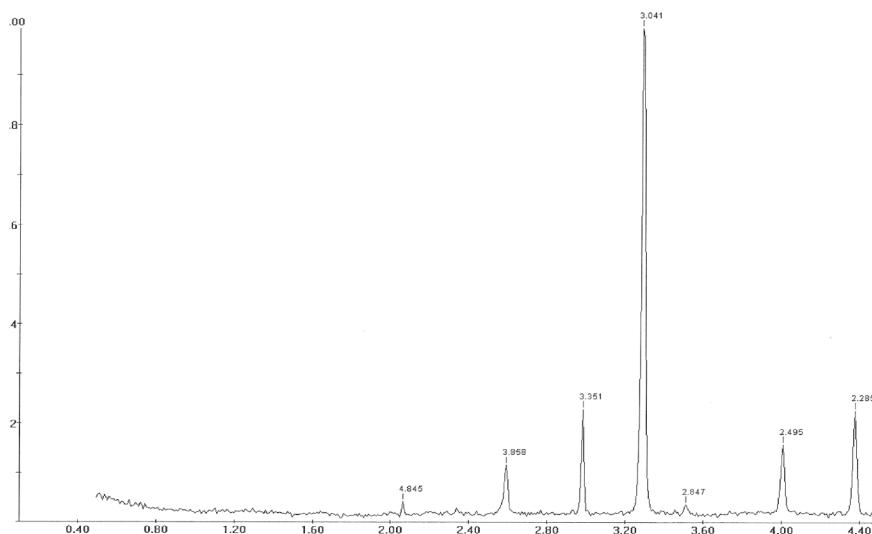


Рис. 1. Дифрактограмма шлама водоумягчения Казанской ТЭЦ-1

Исследование показало, что в образце цементного камня без добавки шлама (рис. 2, образец 1) в возрасте 28 суток отмечаются дифракционные отражения непрогидратировавших минералов: алита  $C_3S$  (межплоскостные расстояния 3,87; 3,034; 2,778; 2,747; 2,610; 2,694 Å), белита  $C_2S$  (4,699; 2,88; 2,778; 2,747; 2,610; 2,446; 2,404 Å), трехкальциевого алюмината  $C_3A$  (2,694 Å), четырехкальциевого алюмоферрита  $C_4AF$  (7,267; 2,694 Å) и гидратных новообразований – портландита (4,902; 3,109; 2,626; 2,446 Å) и этtringита (9,69; 5,58; 3,87; 2,626; 2,561 Å). Отмечаются пики, характерные для кальцита, образующегося в результате карбонизации (3,87; 3,034; 2,289 Å). Рассчитанная по дифрактограмме величина  $J_{\text{кр}}/J_{\text{общ}}$  (отношение интенсивности кристаллических фаз к общей интенсивности дифрактограммы) составила 0,321 усл. ед., что указывает на наличие в образце цементного камня значительного количества аморфной фазы.

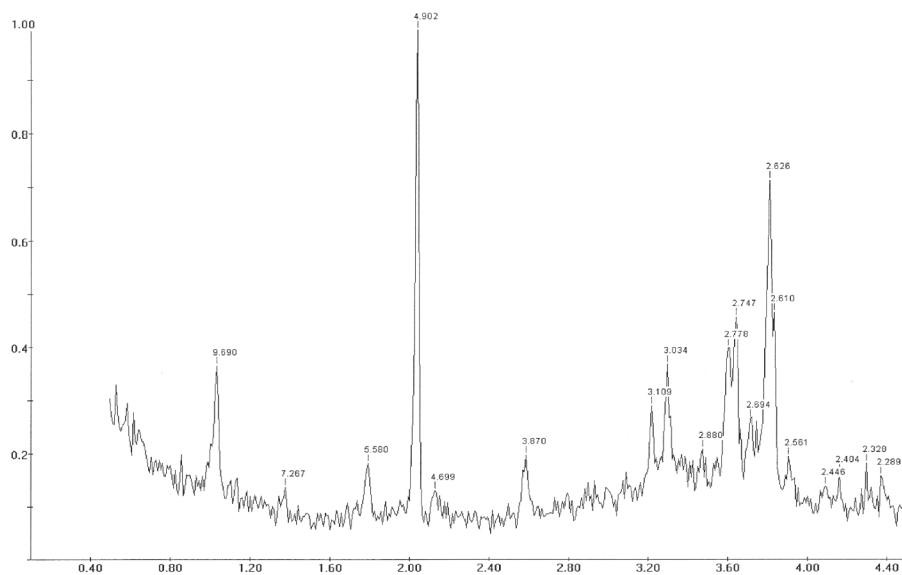


Рис. 2. Дифрактограмма цементного камня в возрасте 28 суток (образец 1)

На дифрактограмме образца 2, содержащего 20 % карбонатного шлама (рис. 3), отмечается пик, относящийся к фазе гидросиликатов кальция ( $8,224 \text{ \AA}$ ). При этом пики кальцита (3,858; 3,034; 2,495; 2,285 Å), являющегося основной составляющей добавки-наполнителя, заметно увеличились, уменьшилась интенсивности линий  $C_3S$ ,  $C_2S$  и  $C_4AF$ , а линии  $C_3A$  практически исчезли.

Результаты исследований позволяют предположить, что гидратация клинкерных минералов в наполненной системе протекает более интенсивно, чем в системе без наполнителя. Это обусловлено тем, что частицы кальцита служат хорошей подложкой для наращивания на них гидратных новообразований цементного камня, что объясняется гетерогенным зарождением частиц новообразованной фазы [13]. Косвенно на это указывает и существенное уменьшение аморфной составляющей ( $J_{kp}/J_{общ} = 0,356$  усл. ед.).

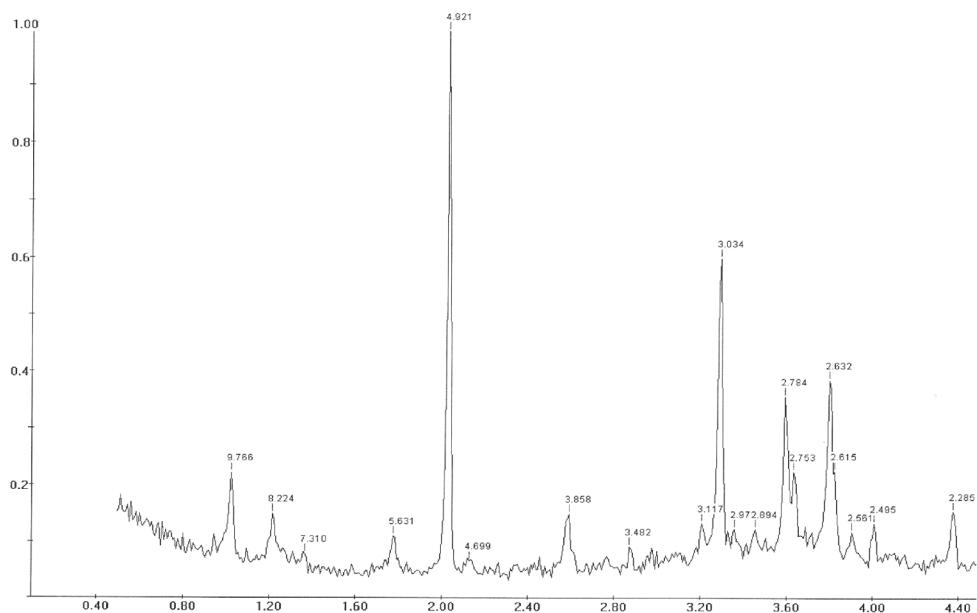


Рис. 3. Дифрактограмма цементного камня с наполнителем в возрасте 28 суток (образец 2)

На рис. 4 приведены результаты исследования характера новообразований цементного камня в возрасте 270 суток (образец 1а). Наблюдаются пики гидросиликата кальция ( $8,278 \text{ \AA}$ ), существенное уменьшение интенсивности линий портландита ( $4,921$ ;  $2,632 \text{ \AA}$ ) и увеличение пиков кальцита ( $3,041$ ;  $2,294$ ;  $2,189 \text{ \AA}$ ). Это позволяет сделать вывод о том, что увеличение прочности цементного камня в процессе длительного твердения происходит за счет кристаллизации гелеобразных новообразований (гидросиликатов кальция) и образования  $\text{CaCO}_3$ .

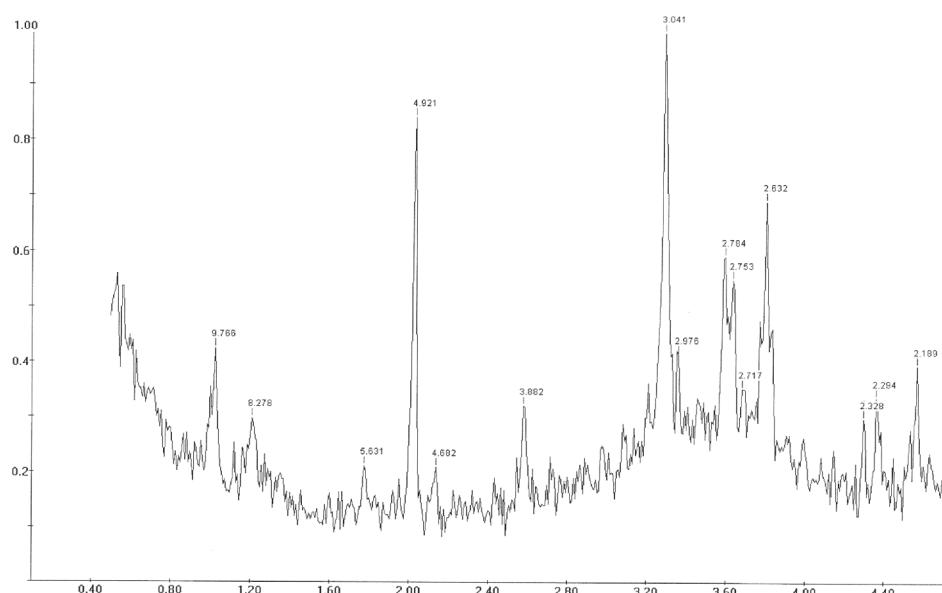


Рис. 4. Дифрактограмма цементного камня в возрасте 270 суток (образец 1а)

На дифрактограмме образца 2а с содержанием 20% шлама (рис.5) в возрасте 270 суток характерным является появление новой кристаллической фазы с межплоскостным расстоянием 7,567 Å – гидрокарбоалюмината кальция состава  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot11\text{H}_2\text{O}$ , который вносит дополнительный вклад в формирование структуры твердения цементного камня с карбонатным наполнителем. Отмечается также увеличение интенсивности линий гидросиликатов кальция (8,170 Å) и кальцита (3,041; 2,285; 2,495 Å). Соответственно, заметно уменьшилось количество портландита и непрогидратировавших минералов  $\text{C}_3\text{S}$  и  $\text{C}_2\text{S}$ , а линии  $\text{C}_3\text{A}$  и  $\text{C}_4\text{AF}$  практически отсутствуют.

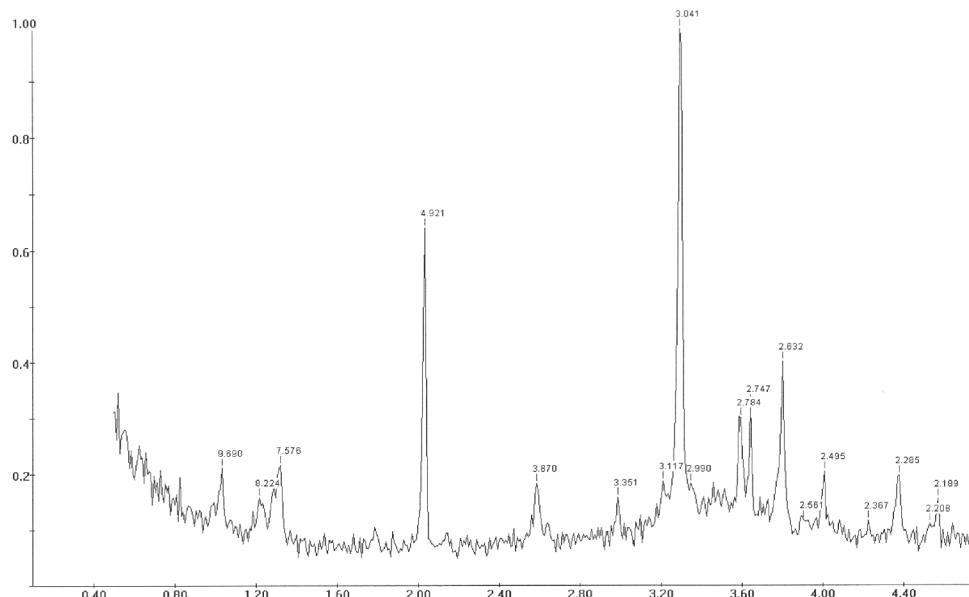


Рис. 5. Дифрактограмма цементного камня с наполнителем в возрасте 270 суток (образец 2а)

Рассчитанная по дифрактограмме величина  $J_{kp}/J_{общ}$  составила 0,384, что указывает на значительное уменьшение аморфной составляющей образцов с содержанием 20 % шлама в возрасте 270 суток. Из этого следует, что процессы гидратации в цементном камне с карбонатным наполнителем из шлама водоумягчения протекают более интенсивно не только в ранние (28 суток), но и в более поздние сроки твердения. Полученные данные согласуются с результатами исследования кинетики изменения прочности образцов цементного камня из смешанного вяжущего, выполненным автором ранее [8, 14].

Результаты исследования позволили сделать следующие выводы:

1. Введение наполнителя из шлама водоумягчения в товарные портландцементы способствует более интенсивному протеканию процессов гидратации клинкерных минералов, что объясняется гетерогенным зарождением частиц новообразованной фазы на подложке, в роли которой выступают частицы кальцита.

2. Формирование структуры и рост прочности цементного камня с наполнителем из шлама водоумягчения в процессе длительного твердения происходит за счет увеличения количества гидросиликатов кальция, карбонизации портландита и образования гидрокарбоалюминатов кальция ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot11\text{H}_2\text{O}$ ).

#### Список библиографических ссылок

1. Бутт Ю.М. Технология цемента и других вяжущих материалов. – М.: Стройиздат, 1976. – 407 с.
2. Пантелеев А.С., Колбасов В.М. Цементы с минеральными добавками-микронаполнителями // Новое в химии и технологии цемента (Труды совещания по химии и технологии цемента 1961 г.). – М.: Госстройиздат, 1962. – С. 155-164.

3. Будников П.П., Никитина Н.В. О промежуточной фазе гидросиликатов при твердении портландцемента с карбонатной добавкой // Цемент, 1968, № 2. – С. 10-12.
4. Тимашев В.В., Колбасов В.М. Свойства цементов с карбонатными добавками // Цемент, 1981, № 10. – С. 10-12.
5. Крылова А.В., Крылов Т.С. Исследование возможности использования карбонатных отходов сахарного производства (дефеката) в строительстве // Тезисы докладов междунар. науч.-техн. конф. «Современные проблемы строительного материаловедения». Ч. 5. – Казань: КГАСА, 1996. – С. 71-73.
6. Макаревич М.С. Сухие строительные смеси для штукатурных работ с тонкодисперсными минеральными добавками // Автореферат канд. дисс. на соиск. степени канд. техн. наук. – Томск, 2005. – 22 с.
7. Марданова Э.И. Многокомпонентные цементы с добавками из местного минерального сырья // Автореферат канд. дисс. на соиск. степени канд. техн. наук. – Казань, 1995. – 23 с.
8. Медяник Ю.В. Смешанное вяжущее с наполнителем из шлама водоумягчения для сухих штукатурных смесей // Автореферат канд. дисс. на соиск. степени канд. техн. наук. – Казань, 2003. – 18 с.
9. Морева И.В., Медяник В.В., Самохина Е.Н., Соколова Ю.А. Способ получения гипсового вяжущего с карбонатсодержащей добавкой // Известия высших учебных заведений. Строительство, 2007, № 6. – С. 37-40.
10. Валеев Р.Ш., Шайхиев И.Г. Способ применения шламовых отходов водоподготовки в строительных материалах с использованием суперпластификатора КМК-ОК // Вестник Казанского технологического университета, 2012, № 12. – С. 74-75.
11. Тараканов О.В., Тараканова Е.О. Формирование микроструктуры наполненных цементных материалов // Инженерно-строительный журнал, 2009, № 8. – С. 13-16.
12. Способ цементации слабых грунтов: пат. 2372445 Рос. Федерации. № 2007136530/03; заявл. 02.10.07; опубл. 10.11.09. Бюл. № 31. – 10 с.
13. Любимова Т.М. Особенности кристаллизационного твердения минеральных вяжущих в зоне контакта с различными твердыми фазами (заполнителями). – В сб.: Физико-химическая механика дисперсных структур. – М.: Наука, 1966. – С. 268-280.
14. Медяник Ю.В., Медяник В.В. О влиянии наполнителя из шлама водоумягчения ТЭЦ на раннюю прочность цементного камня и штукатурных растворов // Сб. науч. тр. по матер. IX междунар. науч.-практ. конф. «Города России: проблемы строительства, инженерного обеспечения, благоустройства и экологии». – Пенза: РИО ПГСХА, 2007. – С. 102-105.

**Medianik Iu.V.** – candidate of technical sciences, senior lecturer

E-mail: julia-707@mail.ru

**Kazan State University of Architecture and Engineering**

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

### **The study of character of cement stone neoplasms during the hardening in the presence of carbonate filler**

#### **Resume**

Application of the fine ground mineral fillers is one of the effective ways to improve the physical and mechanical properties of mixed binders and influence on the processes of structure formation of cement stone. However, the use of natural additives-fillers leads to additional costs for their production, transportation and grinding. As a substitute for natural mineral raw materials in mixed binders it is proposed to use the carbonate sludge of water softening.

In this paper we studied the effect of carbonate filler from water softening sludge on processes of hydration of cement compositions and character of neoplasms arising in their hardening. It is established that, when introduced into the cement sludge of the carbonate

solution increases the degree of hydration of the clinker minerals, is increased the amount of the calcium hydrosilicates and produced hydrocarboaluminates calcium. It has been shown that it promotes prolonged strength during hardening of the cement stone.

**Keywords:** mixed binder, additives, fillers, hydration of clinker minerals, structure of cement stone, sludge water softening.

### Reference list

1. Butt Y.M. The technology of cement and other binders materials. – M.: Stroyizdat, 1976. – 407 p.
2. Panteleev A.S., Kolbasov V.M. Cements with mineral admixtures-microfill // New in Chemistry and Technology of Cement (Proceedings of the Conference on Chemistry and Technology of Cement 1961). – M.: Gosstroyizdat, 1962. – P. 155-164.
3. Budnikov P.P., Nikitina N.V. On the intermediate phase hydrosilicate hardening Portland cement with the addition of the carbonate // Cement, 1968, № 2. – P. 10-12.
4. Timashev V.V., Kolbasov V.M. Properties cements with carbonate additives // Cement, 1981, № 10. – P. 10-12.
5. Krylova A.V., Krylov T.S. The possibility of using carbonate waste from sugar production (defecate) in construction // Abstracts of the International Scientific and Technical Conference «Modern Problems of building materials». P 5. – Kazan: KSABA, 1996. – P. 71-73.
6. Makarevich M.S. Dry mortars for plastering with finely dispersed mineral admixtures // The master's thesis author's abstract on competition of degree of a Cand. Techn. Sci. – Tomsk, 2005. – 22 p.
7. Mardanova E.I. Multicomponent blended cements of local minerals // The master's thesis author's abstract on competition of degree of a Cand. Techn. Sci. – Kazan, 1995. – 23 p.
8. Medianik Y.V. Mixed binder filled with water softening sludge for dry plaster mixes // The master's thesis author's abstract on competition of degree of a Cand. Techn. Sci. – Kazan, 2003. – 18 p.
9. Moreva I.V., Medianik V.V., Samokhina E.N., Sokolova Y.A. A method for producing gypsum binder with the addition of carbonate // Proceedings of the higher educational institutions. Construction, 2007, № 6. – P. 37-40.
10. Valeev R.S., Shaikhiev I.G. Method of application sludge waste water preparation in construction materials using superplasticizer KMK-OK // Herald of the Kazan technological university, 2012, № 12. – P. 74-75.
11. Tarakanov O.V., Tarakanova E.O. Formation of the microstructure of cement-filled materials // Engineering Building Journal, 2009, № 8. – P. 13-16.
12. Cementation method of weak soils: the patent 2372445 Russian Federation. № 2007136530/03; It is declared 02.10.07; It is published 10.11.09. The bulletin № 31. – 10 p.
13. Lyubimova T.M. Features crystallization hardening mineral binders in the contact zone with various solid phases (fillers). – The coll.: Physicochemical mechanics disperse structures. – M.: Nauka, 1966. – P. 268-280.
14. Medianik Y.V., Medianik V.V. On the effect of the filler slurry water softening HPP early strength of cement stone and plaster // Coll. of scient. works on the mater. intern. scientific and practical. conf. «Cities of Russia: problems of construction, engineering maintenance, beautification and the ecology». – Penza: RIO PSAA, 2007. – P. 102-105.