

УДК 691.545

Ермилова Е.Ю. – аспирант

E-mail: lizabeta_91@list.ru

Камалова З.А. – кандидат технических наук, доцент

E-mail: zlesik@mail.ru

Рахимов Р.З. – доктор технических наук, профессор

E-mail: rahimov@kgasu.ru

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

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

Глина Кошачковского месторождения РТ как компонент гибридной добавки в композиционный портландцемент

Аннотация

Разработаны составы композиционного портландцемента с гибридной добавкой на основе термоактивированной полиминеральной глины Кошачковского месторождения, трепела и золы-уноса с помощью метода математического планирования эксперимента. Показана возможность замены метакеолина термоактивированной глиной в составе гибридной добавки. Получены сравнительные результаты использования гибридных добавок с использованием метакеолина и глины. Исследованы физико-химические свойства полученных композиционных портландцементов с гибридными добавками.

Ключевые слова: композиционный портландцемент, гибридные добавки, глина, минеральные добавки.

Введение

Композиционные портландцементы являются одним из путей решения вопросов энерго- и ресурсосбережения, защиты окружающей среды. Что касается Республики Татарстан, то проблема отсутствия собственного производства портландцемента, делает их разработку и исследования необходимыми для данного региона. Они позволяют не только сэкономить портландцемент, но и получать цементы со специальными свойствами.

Производство композиционных портландцементов стандартизовано ГОСТом 31108-2003, согласно которому допускается использовать до трех минеральных добавок различного состава и происхождения. Однако, на практике использование такого количества добавок является трудноосуществимым в связи с непредсказуемостью последствий влияния на свойства получаемых материалов и изделий, возникающих при различных их сочетаниях.

Как показывают исследования [1-8], эффективность минеральных добавок повышается при введении в портландцемент одновременно 2-х и более разновидностей активных минеральных добавок. Проведенные нами ранее исследования [9-10] по созданию композиционных портландцементов с гибридными добавками на основе метакеолина, золы-уноса и трепела, позволили установить, что введение такой добавки позволяет заменить до 30 % портландцемента без существенной потери прочности. Вместе с тем, месторождения метакеолина территориально ограничены, а его стоимость в 2-3 раза выше стоимости портландцемента. В последнее время в мировом строительном материаловедении расширились исследования по выявлению эффективности использования термоактивированных глин в качестве пуццолановых добавок в портландцементу [11]. В связи с этим, на базе кафедры строительных материалов проводятся исследования по возможности замены метакеолина термоактивированными глинами РТ в качестве активной минеральной добавки в портландцементы. Ранее нами были опубликованы результаты экспериментов по подбору оптимального температурного режима обжига полиминеральной глины Кошачковского месторождения РТ [12], которые позволили установить, что введение глин, термоактивированных при температуре 400 °С и 700 °С, в количестве до 25 % от массы портландцемента дают аналогичный эффект, как и добавка метакеолина, оптимальная степень замещения которого составляет всего лишь 3-10 % [12].

В связи с этим, целью наших исследований явилась разработка гибридной добавки с использованием термоактивированной полиминеральной глины и оценка ее влияния на свойства получаемого композиционного портландцемента.

Экспериментальная часть. Исследования проводились на портландцементе (ПЦ) ОАО «Вольскцемент» марки Д0500 (табл. 1). Химический состав представлен в табл. 2.

Таблица 1

Характеристики Вольского портландцемента ПЦ 500-Д0-Н

Прочность на сжатие МПа		Свойства	
3 суток	33,5	Уд.поверхность (по Блейну)	3450 см ² /Г
28 суток	51,0	Насыпная плотность	1000 г/л
После пропаривания	42,0	Нормальная густота	26 %
		Начало схватывания	2:50 ч:мин
		Конец схватывания	4:10 ч:мин
Минералогический состав			
Алит С ₃ S	Белит С ₂ S	Алюминаты С ₃ A	Алюмоферриты С ₄ AF
67,0	11,0	4,0	15,0

В качестве первого компонента гибридной добавки была взята полиминеральная глина Кошаковского месторождения РТ, размолотая до удельной поверхности 300 кг/м² и термоактивированная при температурах 400 °С в течение 4 часов и 700 °С в течение 2 часов, согласно результатам исследований, проведенных ранее [11]. Химический состав глины представлен в табл. 2. Минеральный состав глины приведен в табл. 3.

Таблица 2

Химический состав экспериментальных материалов

Химический состав (%)	ПЦ 500-Д0-Н	Глина Кошаковского месторождения РТ	Зола-уноса Троицкой ГРЭС	Трепел месторождения «Мурачевская гора», Калужская область
CaO	63,0	2,16	1,4	1,43
SiO ₂	20,5	64,5	56,5	86
Al ₂ O ₃	4,5	13,96	33,5	7,14
Fe ₂ O ₃	4,5	7,30	4,52	3,3
MgO	-	2,18	1,12	0,834
SO ₃	3,0	< 0,05	0,2	0,0102
Na ₂ O	-	0,98	-	0,8892
K ₂ O	-	1,97	-	-
TiO	-	0,88	-	0,387
ZrO	-	-	-	0,0096
MnO	-	2,18	0,135	-
P ₂ O ₅	-	0,11	-	-

Таблица 3

Минеральный состав, % глины Кошаковского месторождения РТ

Каолинит	Кварц	Ортоклаз	Плагиоклаз	Смешанно-слоисто-глинистый минерал	Хлорид
-	34	5	14	40	1

В качестве двух других компонентов были взяты кремнеземистая зола-уноса Троицкой ГРЭС и трепел месторождения «Мурачевская гора» Калужской области. Химический состав материалов представлен в табл. 2.

Для проведения экспериментов были приняты два вида гибридных добавок (ГД):

1. Глина, термоактивированная при температуре 400 °С 4 часа + зола-уноса + трепел;
2. Глина, термоактивированная при температуре 700 °С 2 часа + зола-уноса + трепел.

Для оптимизации составов гибридных добавок в композиционный портландцемент был применен метод математического планирования эксперимента. В качестве переменных факторов были приняты: термоактивированная глина – Гл (X₁), зола-унос – ЗУ (X₂), трепел – Тр (X₃) (табл. 4).

Таблица 4

Кодированные и натуральные переменные факторы

ПЕРВЫЙ ФАКТОР	ВТОРОЙ ФАКТОР	ТРЕТИЙ ФАКТОР
X ₁ –Глина–Гл	X ₂ –Зола-уноса–ЗУ	X ₃ –Трепел–Тр
Основное значение X ₁₀	Основное значение X ₂₀	Основное значение X ₃₀
10	10	6
Интервал варьирования ΔX ₁	Интервал варьирования ΔX ₂	Интервал варьирования ΔX ₃
5	4	2

В качестве параметров оптимизации Y (функций отклика) приняты:

Y₁ – предел прочности цементного камня на сжатие в возрасте 7 суток, МПа;

Y₂ – предел прочности цементного камня на сжатие в возрасте 28 суток, МПа.

Уравнения регрессии представлены в виде полинома второй степени:

- для первой гибридной добавки с глиной, термоактивированной при температуре 400 °С:

$$Y_1^1 = -9,51 + 3,63 \times X_1 + 2,06 \times X_2 + 9,37 \times X_3 - 0,008 \times X_1 \times X_2 + 0,11 \times X_1 \times X_3 - 0,03 \times X_2 \times X_3 - 0,22 \times X_1^2 - 0,09 \times X_2^2 - 0,84 \times X_3^2;$$

$$Y_2^1 = 42,24 + 3,80 \times X_1 - 2,85 \times X_2 + 7,58 \times X_3 + 0,02 \times X_1 \times X_2 + 0,09 \times X_1 \times X_3 - 0,08 \times X_2 \times X_3 - 0,22 \times X_1^2 + 0,11 \times X_2^2 - 0,89 \times X_3^2.$$

Расчетные значение F-критерия Фишера (оценка адекватности) для функций y₁¹, y₂¹ равны соответственно 3,31; 4,53, т.е. меньше табличного, которое при уровне значимости 5 % равно 5,05. Это свидетельствует о том, что полученные уравнения регрессии адекватны.

- для второй гибридной добавки с глиной, термоактивированной при температуре 700 °С:

$$Y_1^2 = 1,63 + 1,45 \times X_1 + 2,05 \times X_2 + 7,67 \times X_3 - 0,09 \times X_1 \times X_2 - 0,03 \times X_1 \times X_3 - 0,06 \times X_2 \times X_3 - 0,04 \times X_1^2 - 0,05 \times X_2^2 - 0,81 \times X_3^2;$$

$$Y_2^2 = -36,04 + 4,37 \times X_1 + 5,65 \times X_2 + 16,72 \times X_3 + 0,007 \times X_1 \times X_2 + 0,21 \times X_1 \times X_3 + 0,009 \times X_2 \times X_3 - 0,31 \times X_1^2 - 0,22 \times X_2^2 - 1,72 \times X_3^2.$$

Расчетные значение F-критерия Фишера для функций Y₁², Y₂² равны соответственно 3,31; 4,53. Это также свидетельствует об адекватности уравнений.

Испытания проводились на образцах кубах цементного камня 2х2х2 см, которые после 24 часов твердения в нормальных влажностных условиях, расформовывались и погружались в воду. Образцы испытывались на прочность при сжатии в возрасте 7 и 28 суток.

На рис. 1-2 представлены полученные результаты экспериментов испытаний прочности на сжатие в возрасте 7 суток от содержания трепела и золы-уноса при содержании термоактивированной глины 5, 10, 15 % от массы портландцемента.

Из рис. 1-2 видно, что для обеих гибридных добавок оптимальное содержание трепела составляет 4-6 % от массы ПЩ. Оптимальное содержание золы-уноса с гибридной добавкой ГД №1 – 6-10 %, а для гибридной добавки ГД № 2 – 10-14 %. Наибольшая прочность достигается для ГД № 1 при содержании термоактивированной глины – 5-15 % от массы ПЩ. Для ГД № 2 оптимальное содержание термоактивированной глины – 5-8 %. В обоих случаях прочность получаемого композиционного цементного камня составляет 65-75 % прочности контрольного образца, при степени замещения портландцемента гибридной добавкой в обоих случаях – 15-30 %.

Как видно из рис. 1-4, оптимальными составами для гибридных добавок следует считать:

- для гибридной добавки с глиной, термоактивированной при температуре 400 °С – ГД № 1: глины – 10 %; зола-уноса – 6 %; трепела – 6 %;

- для гибридной добавки с глиной, термоактивированной при температуре 700 °С – ГД № 2: глины – 10 %; зола-уноса – 14 %; трепела – 6 %.

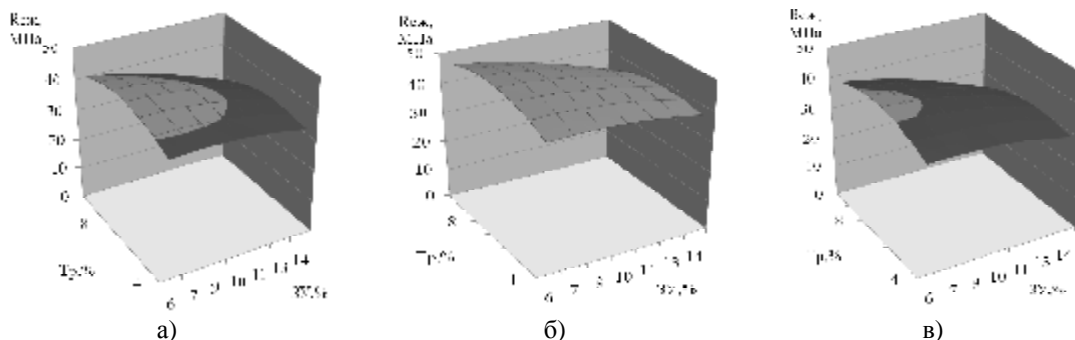


Рис. 1. Зависимости предела прочности композиционного цементного камня на сжатие в возрасте 7 суток от содержания Тр и ЗУ, при содержании глины, термоактивированной при температуре 400 °С: а) 5 %, б) 10 %; в) 15 %

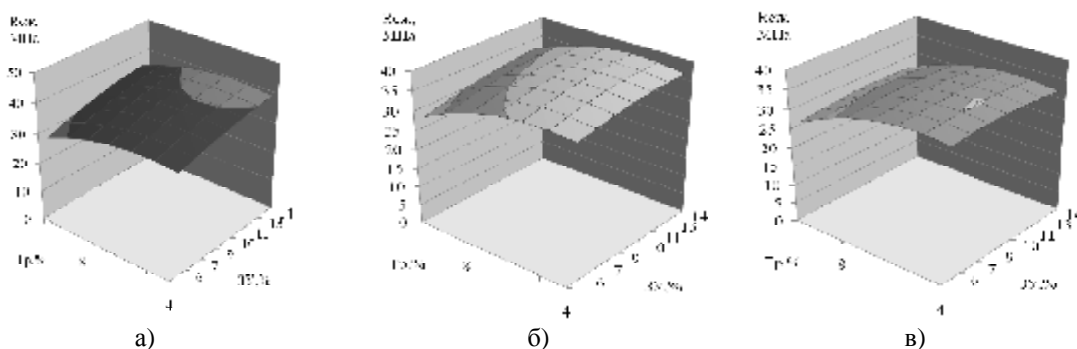


Рис. 2. Зависимости предела прочности композиционного цементного камня на сжатие в возрасте 7 суток от содержания Тр и ЗУ, при содержании глины, термоактивированной при температуре 700 °С: а) 5 %, б) 10 %; в) 15 %

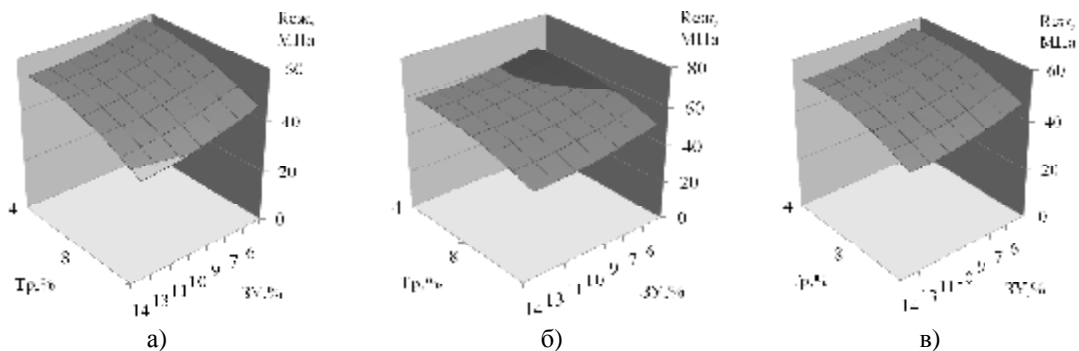


Рис. 3. Зависимости предела прочности композиционного цементного камня на сжатие в возрасте 28 суток от содержания Тр и ЗУ, при содержании глины, термоактивированной при температуре 400 °С: а) 5 %, б) 10 %; в) 15 %

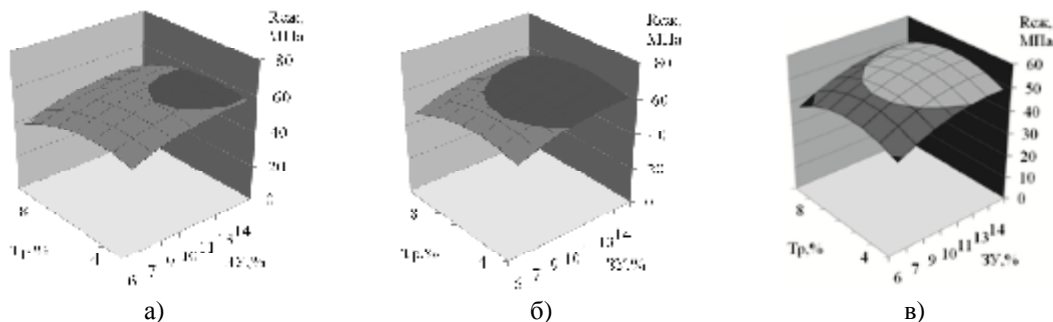


Рис. 4. Зависимости предела прочности композиционного цементного камня на сжатие в возрасте 28 суток от содержания Тр и ЗУ, при содержании глины, термоактивированной при температуре 700 °С: а) 5 %, б) 10 %; в) 15 %

Вместе с тем, ранее нами было установлено [9, 10], что оптимальным составом для гибридной добавки на основе метаксаолина был принят: метаксаолин – 8 %; зола-уноса – 14 %; трепел – 8 %. При этом, полученные нами результаты [9, 10] показали, что при замене 30 % портландцемента гибридной добавкой, прочность в возрасте 7 суток составила 60 %, в возрасте 28 суток – 81 % от прочности бездобавочного состава. Кроме того, также было замечено, что при уменьшении дозы метаксаолина, дозу золы-уноса можно было увеличить, т.е. наблюдался эффект взаимозаменяемости этих добавок.

Из рис. 3-4 следует, что для гибридной добавки ГД № 1 наблюдается обратная зависимость содержания глины от содержания золы-уноса, т.е. для глины, термоактивированной при температуре 400 °С в составе гибридной добавки требуется меньшее количество золы-уноса, в то время, как для гибридной добавки ГД № 2 с глиной, термоактивированной при температуре 700 °С наблюдается прямая зависимость между содержанием этих компонентов. В связи с этим, гибридная добавка ГД № 2 позволяет сэкономить до 30 % портландцемента, без существенной потери прочности, в то время, как первая (с глиной, термоактивированной при температуре 400 °С) всего лишь 22 % без существенной потери прочности. В обоих случаях прочность составила – 90 % от прочности контрольного состава без добавок.

На основе проведенного сравнительного анализа можно заключить о том, что гибридная добавка – ГД № 2 дает лучший эффект по сравнению с ГД № 1. Причем эффективность последней аналогична применению гибридной добавки на основе метаксаолина в составе композиционного портландцемента. Стоит также отметить, что возможная степень замещения портландцемента гибридной добавкой ГД № 2, больше степени замещения ГД № 1. Кроме того, в составе гибридной добавки с глиной, термоактивированной при температуре 700 °С (ГД № 2) наблюдается эффект зависимости между соотношением глины и золы-уноса, т.е. при увеличении первой, требуется увеличение количества второй до определенных пределов.

В связи с этим, по сравнению с гибридной добавкой на основе метаксаолина применение глины, термоактивированной как при температуре 400 °С, так и при 700 °С в составе гибридной добавки позволяет не только добиться более высоких прочностных показателей композиционного портландцемента, но и увеличить степень замещения портландцемента гибридной добавкой.

Выводы

1. Выявлено положительное влияние в составе гибридных добавок термоактивированных при 400 °С и 700 °С полиминеральных глин РТ на физико-механические свойства получаемых композиционных портландцементов.

2. Сравнительные исследования полученных оптимальных составов гибридных добавок, позволяют заключить о целесообразности замены метаксаолина в составе гибридной добавки на термоактивированные глины, при этом прочность композиционных портландцементов составляет 90 % от прочности бездобавочного образца, что на 10 % выше по сравнению с применением гибридных добавок с метаксаолином. При этом экономия портландцемента составляет 30-35 %.

3. Как показали результаты экспериментов, введение гибридной добавки на основе глины РТ, термоактивированной при температуре 700 °С, позволяет сэкономить до 35 % портландцемента, а введение гибридной добавки на основе глины, термоактивированной при температуре 400 °С – 15 %. При этом в обоих случаях получают композиционные портландцементы одинаковой прочности.

Список библиографических ссылок

1. Bagheri Ali Reza, Zanganeh Hamed, Moalemi Mohamad Mehdi. Mechanical and durability properties of ternary concretes containing silica fume and low reactivity blast furnace slag // *Cement & Concrete Composites*, 2012, № 34. – P. 663-670.
2. Morsy M.S., Al-Salloum Y.A., Abbas H., Alsayed S.H. Behavior of blended cement mortars containing nano-metakaolin at elevated temperatures // *Construction and Building Materials*, 2012, № 35. – P. 900-905.

3. Wongkeo W., Thongsanitgarn P., Chaipanich A. Compressive strength and drying shrinkage of fly ash-bottom ash-silica fume multi-blended cement mortars // *Materials and Design*, 2012, № 36. – P. 655-662.
4. Radlinski M., Olek J. Investigation into the synergistic effects in ternary cementitious systems containing portland cement, fly ash and silica fume // *Cement & Concrete Composites*, 2012, Vol. 34. – P. 451-459.
5. Vance K., Aguayo M., Oey T., Sant G., Neithalath N. Hydration and strength development in ternary portland cement blends containing limestone and fly ash or metakaolin // *Cement & Concrete Composites*, 2013, № 39. – P. 93-103.
6. Chindaprasirt P., Rukzon S. Strength, porosity and corrosion resistance of ternary blend Portland cement, rice husk ash and fly ash mortar // *Construction and Building Materials*, 2008, № 22. – P. 1601-1606.
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. De Weerd K., Kjellsen K.O., Sellevold E., Justnes H. Synergy between fly ash and limestone powder in ternary cements // *Cement & Concrete Composites*, 2011, Vol. 33. – P. 30-38.
9. Ermilova E.U., Kamalova Z.A., Rakhimov R.Z. Composite Portland cement with complex mineral additive and hyperplasticizer // *The 14th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC 2015) during 13-16 October, 2015, Beijing, China.* – 253 p.
10. Ermilova E.U., Kamalova Z.A., Rakhimov R.Z. Composite Portland cements with hybrid mineral additives and hyperplasticizer // *Ibausil 2015, 16-19 September 2015, Weimar, Deutschland, Band 2.* – P. 589-595.
11. ICCC 2015. *The 14th International Congress on the Chemistry of Cement. Abstract book. Vol. 2. 13-16 October 2015, Beijing, China.*
12. Ермилова Е.Ю., Камалова З.А., Рахимов Р.З., Стоянов О.В., Савинков С.А. Термически-активированная глина как альтернативная замена метакаолина в композиционных портландцементях // *Вестник Казанского технологического университета*, 2015, т. 18, № 4. – С. 175-179.

Ermilova E.U. – post-graduate student

E-mail: lizabeta_91@list.ru

Kamalova Z.A. – candidate of technical sciences, associate professor

E-mail: zlesik@mail.ru

Rakhimov R.Z. – doctor of technical sciences, professor

E-mail: rakhimov@kgasu.ru

Kazan State University of Architecture and Engineering

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

The clay of Koschakovsky field of Tatarstan Republic as a component of hybrid additive to blended portland cement

Resume

Our earlier studies of the creation of blended cements with hybrid additives based on metakaolin, fly ash and tripoli, were allowed to save up to 30 % of the Portland cement (PC) without compromising strength. However, deposits of metakaolin are geographically limited, and its cost is higher than the cost of PC in 2-3 times. Recently in the global science of building materials the research to identify the effectiveness of using calcined clays as pozzolanic additives in the PC has expanded. Our previously conducted experiments were established that the introduction of clays, calcined at a temperature of 400 °C and 700 °C, in an amount up to 25 % by weight of PC, yields a similar effect as metakaolin, which the optimal substitution degree is only 3-10 %. So, we have attempted to create a hybrid additive on the based on the calcined polymineral clays of Koschakovsky field, tripoli, and fly ash were developed with using the method of mathematical planning of the experiment. The paper shows the possibility of metakaolin replacement by calcined clay in the hybrid additive. The comparative results of the

using of hybrid additives with metakaolin and clay was obtained. The physico-chemical properties of the blended cements with hybrid additives were investigated.

Keywords: blended portland cement, hybrid additives, clay, mineral additives.

Reference list

1. Bagheri Ali Reza, Zanganeh Hamed, Moalemi Mohamad Mehdi. Mechanical and durability properties of ternary concretes containing silica fume and low reactivity blast furnace slag // *Cement & Concrete Composites*, 2012, № 34. – P. 663-670.
2. Morsy M.S., Al-Salloum Y.A., Abbas H., Alsayed S.H. Behavior of blended cement mortars containing nano-metakaolin at elevated temperatures // *Construction and Building Materials*, 2012, № 35. – P. 900-905.
3. Wongkeo W., Thongsanitgarn P., Chaipanich A. Compressive strength and drying shrinkage of fly ash-bottom ash-silica fume multi-blended cement mortars // *Materials and Design*, 2012, № 36. – P. 655-662.
4. Radlinski M., Olek J.. Investigation into the synergistic effects in ternary cementitious systems containing portland cement, fly ash and silica fume // *Cement & Concrete Composites*, 2012, Vol. 34. – P. 451-459.
5. Vance K., Aguayo M., Oey T., Sant G., Neithalath N. Hydration and strength development in ternary portland cement blends containing limestone and fly ash or metakaolin // *Cement & Concrete Composites*, 2013, № 39. – P. 93-103.
6. Chindaprasirt P., Rukzon S. Strength, porosity and corrosion resistance of ternary blend Portland cement, rice husk ash and fly ash mortar // *Construction and Building Materials*, 2008, № 22. – P. 1601-1606.
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. De Weerd K., Kjellsen K.O., Sellevold E., Justnes H. Synergy between fly ash and limestone powder in ternary cements // *Cement & Concrete Composites*, 2011, Vol. 33. – P. 30-38.
9. Ermilova E.U., Kamalova Z.A., Rakhimov R.Z. Composite Portland cement with complex mineral additive and hyperplasticizer // *The 14th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC 2015) during 13-16 October 2015, Beijing, China.* – 253 p.
10. Ermilova E.U., Kamalova Z.A., Rakhimov R.Z. Composite Portland cements with hybrid mineral additives and hyperplasticizer // *Ibausil 2015, 16-19 September 2015, Weimar, Deutschland, Band 2.* – P. 589-595.
11. ICCC 2015. *The 14th International Congress on the Chemistry of Cement. Abstract book. Vol. 2. 13~16 October 2015, Beijing, China.*
12. Ermilova E.U., Kamalova Z.A., Rakhimov R.Z., Stoyanov O.V., Savinkov S.A. Calcined clay as an alternative replacement of metakaolin in blended cements // *Vestnik of Kazanskogo technologicheskogo Universiteta*, 2015, V. 18, № 4. – P. 175-179.