

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

Гильфанов Р.М. – кандидат технических наук, доцент

E-mail: gilfanov.rash@yandex.ru

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

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

Исследование влияния комплексных добавок на основе термоактивированных глин и карбонатных пород на свойства композиционного цемента

Аннотация

В работе представлены результаты исследования влияния комплексных добавок на основе термоактивированных глин и карбонатных пород на свойства композиционного цементного теста и камня. В качестве глинистого сырья была выбрана Новоорская глина Оренбургской области. В качестве карбонатных пород были взяты Добрянтинский и Камаевский известняки, а также Матюшинский доломит. Определены оптимальные составы комплексных добавок. Исследовано влияние количества и вида карбонатной породы в составе комплексной добавки на свойства композиционного цементного теста и камня. Показано, что наилучшими свойствами обладают составы с комплексной добавкой на основе Добрянтинского известняка.

Ключевые слова: термоактивированные глины, карбонатные породы, композиционный цемент, известняк, доломит.

Введение

В последнее время все чаще стал упоминаться термин «устойчивого развития» (sustainable development) применительно как ко всей строительной индустрии, так и к цементной промышленности в частности [1-4]. Несмотря на то, что в европейских странах этому направлению уделяется большое внимание, инвестируются большие средства в различные разработки [3], в России эта концепция не находит широкого распространения в промышленности, несмотря на принятие еще в 1996 г. Указа Президента РФ № 440 «Об утверждении Концепции перехода Российской Федерации к устойчивому развитию», а вслед за этим и разработки «Стратегии перехода Российской Федерации к устойчивому развитию» [4].

Основными принципами концепции «устойчивого развития» являются ресурсо- и энергосбережение, а также защита окружающей среды от выбросов в атмосферу и различных твердых и жидких отходов. Одним из наиболее эффективных способов решения насущных экологических, энергетических и экономических проблем в цементной промышленности является разработка и внедрение эффективных ресурсоэнергосберегающих цементов с различными минеральными добавками. Выпуск таких цементов регламентируется европейским стандартом EN 197-1:2000 и гармонизированным с ним российским ГОСТом 31108-2003, в которых допускается введение минеральных добавок до 65 % от массы вяжущего. Основная доля, порядка 75-80 % от общего объема выпускаемого на сегодняшний день цемента в России, приходится на марку ЦЕМ I с содержанием добавок в количестве до 5 %. Столь незначительная доля выпускаемых цементов с минеральными добавками во многом определяется сложностью прогнозирования состава и свойств получаемых цементов.

Вместе с тем, в последнее время работы многих как зарубежных, так и отечественных ученых посвящены разработке таких композиционных цементов на основе так называемых дополнительных цементирующих материалов (supplementary cementitious materials), к которым относятся микрокремнезем, метакраин, золы-уноса, шлаки, обожженные глины [5-8]. С другой стороны, использование добавок-наполнителей, таких

как карбонатные породы, кварцевый песок, позволяет также сэкономить клинкерную часть без существенной потери прочности получаемых материалов [9-10].

В работах [11-13] установлено, что совместное использование пуццолановых добавок с известняковым микронаполнителем приводит к возникновению синергетического эффекта, выражающегося в виде стабилизации этtringита за счет образования гидрата монокарбоалюмината [14]. Вместе с тем, данная область исследований требует более детального изучения как в аспекте влияния комплексных добавок на физико-механические и другие технико-эксплуатационные свойства, так и на состав, структуру и количество новообразований.

Цель работы

Исследование влияния комплексных добавок на основе термоактивированной глины и карбонатных пород на свойства композиционного портландцемента.

Экспериментальная часть

Исследования проводились на портландцементе ОАО «Вольскцемент» марки ЦЕМ I 42,5 Н (табл. 1), химический состав которого представлен в табл. 2.

Таблица 1

Характеристики Вольского портландцемента ЦЕМ I 42,5 Н

Прочность на сжатие МПа		Свойства	
3 суток	33,5	Уд. поверхность (по Блейну)	345 м ² /кг
28 суток	51,0	Насыпная плотность	1000 г/л
После пропаривания	42,0	Нормальная густота	26,5 %
		Начало схватывания	2:50 ч:мин
		Конец схватывания	4:10 ч:мин
Минералогический состав			
Алит C ₃ S	Белит C ₂ S	Алюминаты C ₃ A	Алюмоферриты C ₄ AF
67,0	11,0	4,0	15,0

Таблица 2

Химический состав экспериментальных материалов

Химический состав (%)	Вольский ЦЕМ I 42,5Н	Новоорская глина	Добрятинский известняк	Камаевский известняк	Матюшинский доломит
CaO	63,0	-	54,7	47,73	29,38
SiO ₂	20,5	54,1	1,1	9,19	3,25
Al ₂ O ₃	4,5	44,8	0,1	0,9	0,84
Fe ₂ O ₃	4,5	0,1	0,07	1,9	0,2
MgO	1,5	-	1,0	0,86	20,48
SO ₃	3,0	-	-	-	0,06
Na ₂ O	-	-	-	-	0,01
K ₂ O	-	-	-	-	0,01
Na ₂ O _{экв}	0,7	-	-	-	0,02
TiO ₂	-	-	-	-	0,04
FeO	-	-	-	-	0,16
MnO	-	-	-	-	0,05
P ₂ O ₅	-	-	-	-	0,02

Учеными установлено [5-7], что наибольшей активностью обладают каолиновые глины, в связи с чем, в качестве глинистого сырья была выбрана глина Новоорского месторождения Оренбургской области с содержанием каолинита 82,3 % и кварца 17,7 %. Химический состав исходного глинистого сырья приведен в табл. 2. Термоактивирование глины выполнялась в лабораторной камерной электропечи SNOL-7,2/1100 по подобранному ранее режиму обжига – 720 °С 1 час.

Для исследования влияния химического и минерального состава карбонатных пород на эффективность комплексных добавок были выбраны карбонатные породы с различным

содержанием кальцита и глинистых примесей: известняк Добрятинского месторождения Владимирской области с содержанием кальцита 100 % (средняя плотность 2500 кг/м³), известняк Камаевского месторождения Менделеевского р-на РТ с минеральным составом, в % от массы: кальцит – 82,3; кварц – 17,7; альбит – 6,11; монтмориллонит – 1,19 (средняя плотность 2300 кг/м³). Согласно последним публикациям [10] введение 5-15 % доломита ускоряет гидратацию алита и переход некоторых компонентов при гидратации в жидкую фазу, в связи с этим для исследований был принят доломит Матюшинского месторождения РТ с содержанием доломита 99 % и кварца 1 % (средняя плотность 2000 кг/м³). Химический состав карбонатных пород приведен в табл. 2.

Выбранные материалы размалывались в шаровой лабораторной мельнице до удельной поверхности 500 м²/кг.

Для проведения эксперимента из теста нормальной густоты готовились образцы-кубики размерами 2х2х2 см. Тепловлажностная обработка (ТВО) проводилась по режиму 4+6+2. Часть образцов хранилась в воде и испытывалась в возрасте 7 и 28 суток на лабораторном прессе.

Результаты и обсуждение

Количество комплексной добавки было принято равным 20 % от массы портландцемента. Карбонатные породы вводились в количестве 5, 15, 30, 40 % от массы добавки для Добрятинского известняка, и в количестве 5, 15, 30 % от массы добавки для Камаевского известняка и Матюшинского доломита.

Исследование влияния комплексных добавок на основе термоактивированной глины и карбонатных добавок на свойства композиционного портландцемента, проводилось на основании результатов экспериментов определения реологических свойств цементного теста, прочности, плотности и водопоглощения композиционного цементного камня. Полученные результаты представлены в табл. 3.

Влияние комплексных добавок на водопотребность цементного теста

В работах [15-16] установлено, что введение добавок карбонатных пород снижают водопотребность цементного теста. В табл. 3 представлены данные по водопотребности композиционного цементного теста с добавками карбонатных пород.

Согласно табл. 3, наибольшее снижение водопотребности наблюдается в составах с комплексной добавкой на основе Добрятинского известняка, в связи с тем, что содержащийся в нем кальцит имеет малую пористость. При содержании известняка в количестве 30-40 % водопотребность цементного теста снижается на 7 % по сравнению с водопотребностью цементного теста контрольного состава.

В случае с Камаевским известняком также наблюдается снижение водопотребности на 2,6-4,5 % по сравнению с образцом контрольного состава.

Введение в комплексную добавку Матюшинского доломита позволяет снизить водопотребность цементного теста лишь на 1,9-2,6 %, что свидетельствует о повышенной пористости исходной породы.

Влияние комплексных добавок на прочность композиционного цементного камня

Из табл. 3 видно, что при проведении тепловлажностной обработки прочность композиционного цементного камня меняется незначительно по сравнению с прочностью цементного камня контрольного состава. В возрасте 7 суток также изменения прочности композиционного цементного камня незначительные.

Из рис. 1, видно, что в возрасте 28 суток наибольшей прочностью обладают составы на основе комплексной добавки с содержанием Добрятинского известняка в количестве 15-40 %. При этом прочность составляет 96,2-97,9 % от прочности бездобавочного образца.

В случае с Камаевским известняком наибольшая прочность наблюдается при его содержании 5 % и составляет 92,8 %. Столь малое количество известняка в добавке обусловлено наличием глинистых примесей, которые негативно сказываются на физико-механических показателях получаемых цементов. При увеличении количества известняка до 30 % приводит к снижению на 25 % по сравнению с прочностью контрольного образца.

Таблица 3

Влияние добавок карбонатных пород на водопотребность цементного теста

№	Новоорская термоактивированная глина, % от массы комплексной добавки	Карбонатная порода, % от массы комплексной добавки			Содержание добавки, % от массы ПЦ	В/Ц, %	Предел прочности на сжатие, МПа			Плотность, кг/м ³	Водопоглощение по массе, %
		Добрянский известняк	Камаевский известняк	Матюшинский доломит			После ТВО	7 сут	28 сут		
1	-	-	-	-	-	26,7	70,8	77,9	97,5	2168	5,66
2	95	5	-	-	20	27,0	71,0	75,0	85,4	2161	5,68
3	85	15	-	-	20	26,7	66,7	66,6	93,8	2181	5,58
4	70	30	-	-	20	26,0	68,5	72,5	95,4	2225	5,04
5	60	40	-	-	20	26,3	55,2	62,1	84,3	2167	5,18
6	95	-	5	-	20	27,5	72,2	72,6	90,5	2185	5,78
7	85	-	15	-	20	27,0	66,2	71,2	80,7	2158	5,81
8	70	-	30	-	20	26,5	63,7	68,4	72,7	2141	5,94
9	95	-	-	5	20	27,0	65,0	70,2	79,5	2159	5,79
10	85	-	-	15	20	26,7	60,9	67,1	75,2	2147	5,73
11	70	-	-	30	20	27,5	57,8	57,1	71,7	2126	5,81

Образцы с комплексной добавкой, содержащей в своем составе 5 % Матюшинского доломита, имеют невысокую прочность, которая составляет 81,5 % от прочности бездобавочного состава, дальнейшее увеличение количества известняка в комплексной добавке до 15-30 % приводит к падению прочности на 25 % по сравнению с прочностью контрольного образца.

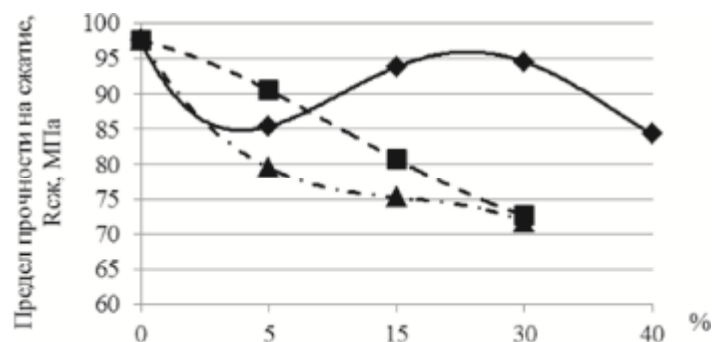


Рис. 1. Зависимость предела прочности на сжатие в возрасте 28 суток композиционного цементного камня с комплексной добавкой на основе Новоорской термоактивированной глины от содержания карбонатных пород: ◆ – Добрянский известняк; ■ – Камаевский известняк; ▲ – Матюшинский доломит

Влияние комплексных добавок на плотность и водопоглощение композиционного цементного камня

В возрасте 28 суток определялись плотность образцов и водопоглощение по массе.

Из рис. 2 видно, что наибольшей плотностью и наименьшим водопоглощением обладают составы с наименьшей водопотребностью, т.е. с содержанием Добрянского известняка в количестве 30 % от массы комплексной добавки. Плотность при этом увеличивается на 2,6 %, а водопоглощение уменьшается на 9,2 %, что является следствием низкой пористости исходной породы.

При содержании 5 % Камаевского известняка в комплексной добавке плотность равна плотности контрольного состава, а водопоглощение меньше на 23 %, что является следствием достаточно низкой пористости исходной породы.

В случае с комплексной добавкой на основе Матюшинского доломита, то при его содержании 5 %, плотность образца практически равна плотности контрольного образца, а водопоглощение на 18 % ниже чем у контрольного образца.

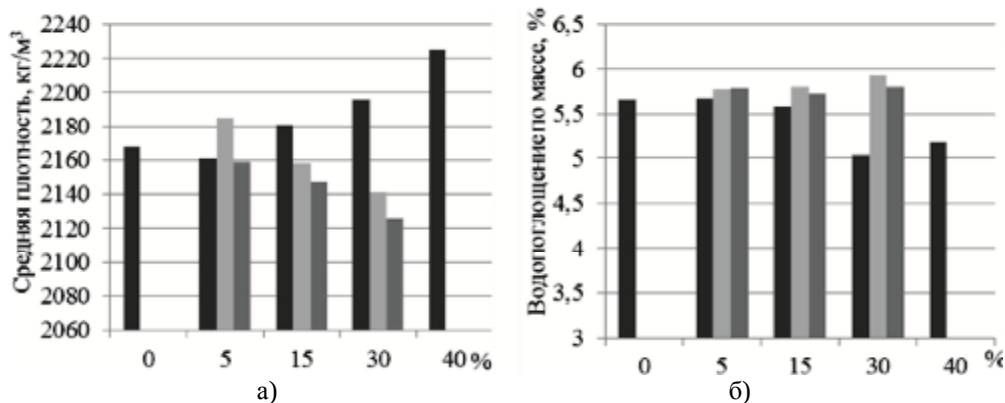


Рис. 2. Зависимость средней плотности (а) и водопоглощения (б) по массе композиционного цементного камня с комплексными добавками на основе Новоорской термоактивированной глины и карбонатных добавок: ■ – Добрятинского известняка, ■ – Камаевского известняка; ■ – Матюшинского доломита

Выводы

1. Эффективность применения карбонатных добавок в составе комплексных добавок с термоактивированной глиной определяется химико-минералогическим составом как самой глины, так и карбонатной породы, особенно количеством кальцита и наличием глинистых примесей в последнем. Кроме того, большую роль играют физические показатели исходных карбонатных пород: плотность, пористость, водопоглощение.

2. Показано, что наилучшие показатели свойств цементного теста и камня достигаются с комплексной добавкой на основе Добрятинского известняка, что обусловлено высоким содержанием кальцита (почти 100 %) и наибольшей плотностью и наименьшей пористостью исходной породы.

3. Наименьшая водопотребность цементного теста, водопоглощение и показатели прочности, плотности композиционного цементного камня наблюдаются при введении 30-40 % Добрятинского известняка в комплексную добавку, при общем содержании последней – 20 % от массы портландцемента.

Список библиографических ссылок

1. Ludwig H.-M. CO₂-arme Zemente fürnachhaltige Betone // Ibausil. – Weimar, Deutschland, 2015, Band 2. – P. 7-32.
2. Рахимов Р.З., Рахимова Н.Р. Строительство и минеральные вяжущие прошлого, настоящего и будущего // Строительные материалы, 2013, № 5. – С. 57-59.
3. Овчинникова Н.В. Экологический аспект устойчивого развития России: желаемое и действительное // Известия Самарского научного центра Российской академии наук, 2003, т. 5, № 2. – С. 207-217.
4. Sustainable development // European Commission. URL: <http://ec.europa.eu/environment/eussd/> (дата обращения: 27.10.2016).
5. Lothenbach B., Scrivener K., Hooton R.D. Supplementary cementitious materials // Cement and Concrete Research, 2011, № 41. – P. 1244-1256.
6. Шульце С.Е., Рикерт Й. Свойства цементов с прокаленными глинами в качестве основного компонента // Цемент и его применение, 2016, № 1. – С. 152-156.

7. Ермилова Е.Ю., Камалова З.А., Рахимов Р.З., Стоянов О.В., Савинков С.А. Термически-активированная глина как альтернативная замена метакеолина в композиционных портландцементных // Вестник Казанского технологического университета, 2015, т. 18, № 4. – С. 175-179.
8. Гергичны З. Зола-унос как компонент цемента // Цемент и его применение, 2014, № 4. – С. 24-33.
9. Gali S., Ayora C., Alfonso P., et. all. Kinetics of dolomit-portlandite reaction: Application to Portland cement concrete // Cement and Concrete Research, 2001, № (31) 6. – P. 933-939.
10. 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 13-16.11.2015. – 320 p.
11. Скибстед Й., Даи З., Расмуссен К.Е., Гарг Н. Термическая активация и пуццолановая активность кальцинированных глин для использования в портландцементных с добавками // Цемент и его применение, 2016, № 1. – С. 144-151.
12. Dhir K., Limbachiya M.C., McCarthy M.J., Chaipanich A. Evaluation of Portland limestone cements for use in concrete construction // Materials and Structures, 2007, Vol. 40, Issue 5. – P. 459-473.
13. Кунтер В., Даи Ч., Скибстед Й. Термодинамическое моделирование в системе портландцемент–метакеолин–известняк: потенциальные факторы, влияющие на механические свойства // Цемент и его применение, 2015, № 3. – С. 119-124.

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

Gilfanov R.M. – candidate of technical sciences, associate professor

E-mail: gilfanov.rash@yandex.ru

Kazan State University of Architecture and Engineering

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

The research of influence of complex additives based on calcined clays and carbonate fillers on the properties of blended cement

Resume

Today the introduction of blended cements with various mineral additives is the leading principles of the concept of «sustainable development» in the cement industry. In Russia the production of composition cements is regulated by state standard specification with number 31108-2003 according to which introduction of mineral additives is allowed up to 65 %, however in practice about 75 % of the produced cements is limited to cements with the content 5 % of additives. At the same time, scientists established that the combination of silica-alumina pozzolanic admixtures (slags, fly ash, microsilica, metakaolin, burnt shale) with microfillers (limestone flour) gives synergetic effect. The results of a research of influence of complex additives based on calcined clays and carbonate flour on the properties of the blended cement paste and stone are presented. As clay raw materials the Novoorsk clay of the Orenburg region was chosen. As carbonate fillers Dobryatinsk and Kamayevsk limestones, and also Matyushinsk dolomite were taken. Influence of quantity and a type of carbonate filler as a part of complex additive on the properties of the composition cement paste and stone is investigated. It is shown that the blended cement with complex additive based on Dobryatinsk limestone have the best properties.

Keywords: calcined clays, carbonate filler, blended cement, limestone, dolomite.

Reference list

1. Ludwig H.-M. CO₂-arme Zemente fürnachhaltige Betone // Ibausil. – Weimar, Deutschland, 2015, Band 2. – P. 7-32.
2. Rakhimov R.Z., Rakhimova N.R. Construction and mineral binders of the past, present and future // Stroitelnye materialy, 2013, № 5. – P. 57-59.
3. Ovchinnikova N.V. The environmental aspect of sustainable development of Russia: aspiration and reality // Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra Rossiyskoy akademii nauki, 2003, vol. 5, № 2. – P. 207-217.
4. Sustainable development // European Commission. URL: <http://ec.europa.eu/environment/eussd/> (reference date: 27.10.2016).
5. Lothenbach B., Scrivener K., Hooton R.D. Supplementary cementitious materials // Cement and Concrete Research, 2011, № 41. – P. 1244-1256.
6. Schulze S.E., Rickert Y. The properties of cements with calcined clays as a main component // Tsement i ego primeneniye, 2016, № 1. – P. 152-156.
7. Ermilova E.Yu., Kamalova Z.A., Rakhimov R.Z., Stoyanov O.V. Savinkov S.A. Thermally-activated clay as an alternative replacement of metakaolin in composite Portland cement // Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta, 2015, vol. 18, № 4. – P. 175-179.
8. Giergiczny Z. Fly Ash ash as a component of cement // Tsement i ego primeneniye, 2014, № 4. – P. 24-33.
9. Gali S., Ayora C., Alfonso P., et. all. Kinetics of dolomit-portlandite reaction: Application to Portland cement concrete // Cement and Concrete Research, 2001, № (31) 6. – P. 933-939.
10. 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 13-16.11.2015. – 320 p.
11. Skibsted Y., Dai, Z., Rasmussen K.E., Garg N. Thermal activation and pozzolanic activity of calcinated clay for use in Portland cement with additives // Tsement i ego primeneniye, 2016, № 1. – P. 144-151.
12. Dhir K., Limbachiya M.C., McCarthy M.J., Chaipanich A. Evaluation of Portland limestone cements for use in concrete construction // Materials and Structures, 2007, Vol. 40, Issue 5. – P. 459-473.
13. Kunter V., Dai Ch., Skibsted Y. Thermodynamic modeling in the system of Portland cement–metakaolin–limestone: potential factors affecting mechanical properties // Tsement i ego primeneniye, 2015, № 3. – P. 119-124.