

УДК 691541

Шелихов Н.С. – кандидат технических наук, профессор

E-mail: shelihov@kgasu.ru

Зарезнов Д.А. – аспирант

E-mail: zareznov.amex@mail.ru

Сагдиев Р.Р. – кандидат технических наук, старший преподаватель

E-mail: ruslan-kgasu@yandex.ru

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

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

Модификация гидравлических вяжущих низкотемпературного обжига

Аннотация

Проведен обзор научно–технической литературы в области романцементов и гидравлических известей. Приведены данные о составах вяжущих и их физико-технических характеристиках. Установлено что, в действующих на сегодняшний день отечественных нормах вообще отсутствует упоминание о романцементе. Отдельные сведения имеются только в учебной и научной литературе

Проанализированы возможности модификации низкообжиговых гидравлических вяжущих химическими добавками – ускорителями твердения, пластификаторами и кольматирующими добавками. В результате проведенного анализа установлено, что многие аспекты получения, состава и свойств низкообжиговых гидравлических вяжущих, остаются нераскрытыми, а ограничивающим моментом их производства и применения является недостаточная прочность. По данному направлению научные исследования крайне ограничены.

Ключевые слова: романцемент, гидравлическая известь, пластификаторы, ускорители твердения, кольматирующие добавки.

Понятие гидравлических вяжущих низкотемпературного обжига

Это вяжущие представляющие собой продукт обжига мергеля, мергелистых известняков, или искусственных смесей известняка с глиной без спекания (то есть образованию клинкера). К данным материалам относятся романцементы и гидравлические извести, полученные на различном минеральном сырье. Считается, что открытие основы для всех вяжущих – воздушной извести произошло, задолго до открытия металлов, ещё в доисторическом периоде одновременно с открытием других естественных связующих материалов, гипса и глины.

Состав и физико-технические характеристики романцементов и гидравлических известей

Гидравлические извести в основном состоят из оксидов кальция и магния и некоторого количества силикатов и алюминатов кальция, присутствие которых обуславливает водостойкость данного связующего. В соответствии с российским стандартом (ГОСТ 9179-77 Известь строительная. Технические условия) гидравлические извести делится на слабогидравлические и сильногидравлические и по химическому составу должны соответствовать требованиям (табл.).

Прочности гидравлических известей в возрасте 28 суток при твердении по установленным нормам (ГОСТ 22688-77 Известь строительная. Методы испытания) должны быть не менее:

- при изгибе 0,4 МПа для слабогидравлических; 1,0 МПа для сильногидравлических;
- при сжатии 1,7 МПа для слабогидравлических; 5,0 МПа для сильногидравлических известей.

Основной модуль по данным отечественной научно-технической литературы [1-4] находится в пределах 1,7-9 (сильногидравлические извести – 1,7-4,5, слабогидравлические – 4,5-9). Причем, если по некоторым параметрам гидравлическая

известь относится к одновременно к нескольким видам, то вид извести назначается по прочности при сжатии. В настоящее время термин романцемент относится к продукту полученному обжигом сильно мергелизованного известняка или мергеля, содержащих столь значительное количество силикатных составляющих, что в результате обжига, без спекания, в продуктах обжига уже совершенно не содержится свободной извести и вся она оказывается связанной в силикаты, алюминаты и алюмоферриты.

Таблица

Требования к химическому составу гидравлических известей

Активные оксиды	Содержание компонентов в % по массе	
	слабогидравлической	сильногидравлической
CaO+MgO	40-65	5-40
MgO	не более 6	не более 6
CO ₂	не более 6	не более 5

В некоторых странах, например в США и Бельгии [5], термин романцемент не употреблялся, и рассматриваемый продукт называли натуральным цементом. Общая химическая характеристика романцемента, по мнению В.Н. Юнга [5], заключается в том, что гидравлический модуль должен лежать в пределах от 1,7 до 1,3 и ни в каком случае не ниже 1,2.

При обжиге не доводящем мергель до спекания ориентировочно можно считать, что известь связывается в количестве примерно 1,7-1,8 вес. ч. на 1 вес. ч. силикатных составляющих, т. е. суммы кремнезема и полуторных окислов. Таким образом, даже при наиболее высоком (из указанных) основном (гидравлическом) модуле в романцементе не будет содержаться свободной извести.

Обычно романцемент содержит от 35 до 45 % силикатных составляющих (включая полуторные окислы). По данным К. Шоха [6], кроме CaO в состав романцемента может входить также в значительном количестве MgO, причем основные его свойства от этого не изменяются. Подтверждая возможности использования сырья с высоким содержанием MgO в работах [7, 8] предложено гидравлическое вяжущее на основе глины и доломита (MgO=21 %).

Наиболее высокие прочностные показатели получены при содержании доломита 30% и температуре обжига 750 С. После гидравлического твердения прочность глино-доломитовых композиционных материалов соответствуют свойствам керамических материалов, обожженных при 1000-1200 С.

Следует отметить, что работ по исследованию низкообжиговых гидравлических вяжущих, в частности, романцемента мало и в действующих на сегодняшний день отечественных нормах вообще отсутствует упоминание о романцементе.

Отдельные сведения имеются в учебно-научной литературе [1-4], а также в старых нормах (СНиП I-B-2-69 «Вяжущие материалы неорганические и добавки для бетонов и растворов», ГОСТ 2542-44. «Романцемент. ТУ»).

Романцемент с близкими к этим нормам показателями впервые был получен из мергелей Чишмабашского месторождения РТ в 2001 году [9].

Гидравлические извести и романцементы могут успешно заменять портландцемент при изготовлении сухих строительных растворов, низкомарочных бетонов и растворов.

Влияние химических добавок на гидравлические вяжущие низкотемпературного обжига

Одним из направлений регулирования свойств вяжущих является введение химических добавок модификаторов. Рассмотрим это направление для гидравлических вяжущих низкотемпературного обжига.

Основными недостатками романцементов и гидравлических известей являются низкие прочности и замедленная скорость твердения. Прочность гидравлических известей ограничена 5 МПа, а романцементы достигают своей максимальной прочности (до 25 МПа) к 3-м месяцам твердения.

Исправить эти недостатки возможно лишь при широком и всестороннем использовании романцементов и гидравлических известей в сочетании с современными добавками. Под добавками понимаются продукты различной природы, вводимые в вяжущие с целью придания специфических свойств или улучшения их технических показателей.

Для гидравлических вяжущих низкотемпературного обжига целесообразно использовать добавки для цементов (по причине схожести их минерального состава).

С точки зрения повышения прочностных свойств и скорости твердения гидравлических вяжущих низкотемпературного обжига нас интересуют добавки, регулирующие их основные строительно-технические свойства:

- 1) регуляторы сроков схватывания;
- 2) ускорители твердения;
- 3) повышающие прочность;
- 4) снижающие водопотребность;
- 5) снижающие проницаемость;

Основные добавки, отвечающие этим назначениям, разработанные для цемента и цементных бетонов [10]:

- 1) МФ – Сульфированные меламино-формальдегидные смолы (10-03, МФАС, С-3, MELMENT);
- 2) НФ – Сульфированные нафталин-формальдегидные смолы (Полипласт, 30-03, 40-03, СТАНЕМЕНТ, ЛИНАМИКС);
- 3) Модифицированные лигносульфонаты (МЛС, ЛСТ, МТС-1, НИЛ-20, ХДСК-1, КОД-С, ВЕТОFLUID, СТАСНЕPLAST);
- 4) П Поликарбоксилаты и полиакрилаты (Melflux);
- 5) Активные минеральные добавки (кремнеземистые и глиноземистые).

В научно-технической литературе известны отдельные примеры использования добавок для гидравлических вяжущих низкотемпературного обжига.

Например, в работе [11] представлено вяжущее на основе гидравлической извести и добавки из кремнеземистого известняка, содержащего 30-40 % опалкristобалита. Прочность вяжущего при содержании добавки 61-77 % – 11,5-25,1 МПа и водостойкостью 0,83-0,98.

Недостатком этого вяжущего является недостаточная прочность в условиях нормального твердения, что ограничивает возможность использования данное вяжущее при изготовлении бетонов и строительных растворов твердеющих в обычных условиях.

Вяжущее, состоящее из смеси доломитизированных карбонатных пород с глиной при соотношении 3:1 и минеральную добавку представлено в работе [12]. Недостатками представленного вяжущего является малая прочность, а также возможное неравномерное изменение объема в результате запоздалой гидратации MgO. В работе [13] предложено вяжущее, которое в качестве известь содержащего компонента содержит обожженный доломитизированный известняк при следующем составе в масс. %: обожженный доломитизированный известняк – 9-25; хлористый натрий – 0,2-0,3; молотый электротермофосфорный шлак – остальное. Недостаток вяжущего малая прочность в нормальных условиях твердения.

Рассмотрим потенциальные возможности повышения характеристик романцементов и гидравлических известей, введением различных добавок, основываясь на исследованиях портландцемента, и других вяжущих.

Для понимания механизма действия добавок рассмотрим по отдельности действие добавок на известковую и гидравлическую составляющие.

Влияние добавок на известковую составляющую

На известь (СаО) в составе вяжущих оказывают влияние добавки пластификаторы и различные минеральные добавки. Проведенное комплексное исследование известковых растворов Ю.А. Барцевским [14], установило влияние на свойства известковых растворов различных химических добавок.

Введение двуводного гипса способствует замедлению сроков схватывания извести. Устраняет неравномерность изменения объема и повышает прочность.

Введение органических солей значительно замедляет скорость схватывания, но не устраняет объёмные деформации. При введении известняка и тонкомолотых гидравлических добавок сроки схватывания замедляются незначительно. При совместном использовании добавок наблюдается значительное повышение прочности и уменьшение объёмных деформаций. К недостаткам работы следует отнести отсутствие данных о водостойкости.

Пластифицирующие добавки способствуют уменьшению воды затворения, что, как правило, приводит к повышению прочности вяжущих. Считается [10, 15], что разжижающее действие пластификатора связано с адсорбцией полярных молекул на поверхности частиц вяжущих. Образование адсорбционного слоя на поверхности твердой фазы вызывает изменение электрокинетического потенциала и увеличение сил электростатического отталкивания, приводящего к распаду агрегатов и высвобождение мобилизированной во флоккулы воды.

Согласно работе И.Л. Чулковой, при введении пластификаторов в известковые системы, их вязкость резко снижается (до 60 %). Данный автор установил, что наилучшим эффектом обладают суперпластификаторы на основе нафталина и многоядерных углеводов. К недостаткам работы следует отнести отсутствие данных при введении пластификаторов на основе поликарбоксилатов.

Влияние добавок на гидравлическую составляющую

Влияние добавок на гидравлически активные минералы не однозначно. При исследовании влияния суперпластификаторов на основе меламина, нафталина и многоядерных ароматических углеводов на свойства клинкерных минералов C3S, β -C2S, C3A, C4AF установлено, что наибольшее превышение прочности при введении суперпластификаторов 10-3 и С-3 наблюдается у белита (β -C2S).

Введение в цемент пластификаторов на основе эфиров поликарбоксилатов обеспечивает существенное повышение плотности, прочности, водонепроницаемости и морозостойкости, однако замедляет процессы твердения в ранние сроки.

Анализ технической литературы, касающейся исследований механизмов действия химических добавок, показал, что добавки – ускорители схватывания и твердения цемента активируют процессы гидратации минералов, что приводит к ускоренному образованию продуктов гидратации, обладающих высокой прочностью. Многие из добавок – ускорителей твердения в результате обменных реакций с гидроксидом кальция или с минералами вяжущего влияют на гидролиз силиката кальция, повышают содержание в жидкой фазе цемента ионов кальция и гидроксида, что приводит к пересыщению системы этими ионами и ускоряет коагуляционное, а затем и кристаллизационное структурообразование гидратных новообразований. Ускорители твердения при введении в количествах 0,5-3,0 % от массы вяжущего интенсифицируют процессы гидратации и оказывают положительное влияние на формирование структуры цементного камня [16].

Наиболее эффективным ускорителем твердения цементов является хлорид кальция, что подтверждается многими работами, но в наши дни его применение ограничивается из-за коррозии арматуры и эмиссии свободного хлора из изделий.

Ускоряющее действие добавки соды (Na_2CO_3) известно с прошлого века [17]. Добавка соды очень сильно ускоряет процессы твердения цементов, ускорение твердения происходит в раннем возрасте. Механизм действия основан на связывании содой свободных ионов 2-х валентного кальция и повышении, тем самым, степени гидратации силикатов кальция. Сода хорошо подходит для C3S, но не подходит для C2S, так как при гидратации белита, 2-х валентных ионов кальция выделяется мало, сода их связывает, пересыщенный раствор не образуется и C2S не твердеет. Выше сказанное распространяется также и на другие карбонаты.

Нитрит кальция, кроме влияния на теплоту гидратации цемента, действует так же, как ускоритель схватывания и твердения цемента. Тиосульфат кальция повышает прочность в раннем возрасте. Тиосульфат натрия действует как ускоритель схватывания цемента, но незначительно снижает прочность при сжатии, если его содержится 0,5-1 % . Нитрит натрия, в зависимости от его дозировки, может сократить сроки схватывания на 0,5-2,3 ч. Введение 0,1-1 % этой добавки оставляет неизменной или несколько понижает прочность при сжатии в возрасте до 7 суток [16].

Добавки сульфата натрия в состав жидкой фазы в процессе гидратации клинкерных минералов алита и белита ускоряют процесс твердения, особенно на ранних стадиях.

Оптимальным вариантом для ускорения процесса твердения бесклинкерных вяжущих может стать формиат кальция, который повышает содержание двух валентных ионов кальция и тем самым ускоряет гидратацию. Это было установлено В.М. Москвиным [17]. Повысить скорость твердения возможно введением «затравок», – продуктов гидратации цемента, введенных в количестве 2 %. По ускоряющему действию они эквивалентны добавке 2 % хлорида кальция.

Гидравлические вяжущие низкотемпературного обжига с кольматирующими добавками

В настоящее время возникла проблема создания материалов не только с высокими прочностными характеристиками но и с высокой долговечностью и возможностью восстанавливать повреждения в их структуре. Получение материалов обладающих подобными свойствами возможно при использовании кольматирующих добавок. Кольматирующие добавки увеличивают плотность бетонов и растворов, что приводит к повышению их долговечности, особенно когда факторы агрессивной среды органические, неорганические жидкие, а также газообразные среды.

Кольматирующие добавки – вещества, способные заполнять поры в бетоне водонерастворимыми продуктами (ГОСТ 24211-91. Добавки для бетонов. Технические требования).

Добавки кольматирующие могут представлять собой соли неорганического происхождения – СА (сульфат алюминия), СЖ (сульфат железа), ХЖ (хлорид железа), которые при введении в бетон в количестве 1-3 % массы цемента вступают в химическое взаимодействие с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с образованием аморфных гидроксидов соответствующих металлов, уплотняющих поры бетона. Добавки кольматирующие повышают коррозионную стойкость бетона за счет снижения его проницаемости.

Результатом введения добавок данной группы является возникновения высокодисперсных трудно- или нерастворимых новообразований происходящих к кольматация пор цементного камня, что приводит к повышению непроницаемости и долговечности.

Заключение:

1. На основе проведенного обзора следует что, производство романцементов и гидравлических известей в РФ практически отсутствует, а научные исследования редки и не систематичны. Тем не менее, гидравлические вяжущие низкотемпературного обжига могут быть альтернативой портландцементу по целому ряду показателей.

2. Прочностные показатели гидравлических известей невысокие, а содержание MgO ограничено шестью процентами. Ограничение содержания MgO связано, очевидно, с опасностью его пережога при использовании обычных обжиговых схем с температурой обжига 1000-11000 С.

3. Одним из перспективных путей, ведущих к повышению технических свойств гидравлических известей и романцементов, полученных на основе карбонатно-глинистого сырья является модификация вяжущих химическими добавками: ускорителями твердения, пластификаторами, кольматирующими добавками.

Список библиографических ссылок

1. Бутт Ю.М., Сычев М.М., Тимашев В.В. Химическая технология вяжущих веществ. – М.: Высшая школа, 1980. – 472 с.
2. Пащенко А.А., Сербин В.П., Старчевская Е.А. Вяжущие материалы. – Киев: Вища школа, 1985. – 440 с.
3. Волженский А.В., Буров Ю.С., Колокольников В.С. Минеральные вяжущие вещества. – М.: Стройиздат, 1979. – 476 с.

4. Юнг В.Н., Бутт Ю.М., Журавлев В.Ф., Огороков С.Д. Технология вяжущих веществ. – М.: Госстройиздат, 1952. – 608 с.
5. Юнг В.Н. Введение в технологию цемента. – М.: Госстройиздат, 1938. – 404 с.
6. Шох К. Строительные вяжущие вещества. Пер. с нем. Ч. 1. – М.: Госстройиздат, 1934. – 303 с.
7. Шелихов Н.С., Сагдиев Р.Р., Рахимов Р.З., Стоянов О.В. Романцемент низкотемпературного обжига // Вестник Казанского технологического университета, 2013, № 19. – С. 62-66.
8. Сагдиев Р.Р., Шелихов Н.С. Бесклинкерные гидравлические вяжущие на основе карбонатно-глинистого сырья с повышенным содержанием карбоната магния // Известия КГАСУ, 2012, № 2 (20). – С. 194-200.
9. Шелихов Н.С., Сагдиев Р.Р., Рахимов Р.З., Стоянов О.В. Низкообжиговые гидравлические вяжущие. Проблемы и решения // Вестник Казанского технологического университета, 2014, № 2. – С. 59-65.
10. Изотов В.С., Соколова Ю.А. Химические добавки для модификации бетона. – М.: КГАСУ: Издательство «Палеотип». 2006, – 244 с.
11. Вяжущее: пат. 2023697 Рос. федерация. Кл. С 04 В 7/34, 1994; опубл.: 30.11.1994, бюлл. № 22. – 4 с.
12. Hughesa. D.C., Jaglina D., Kozłowski R., Muchab D. Roman cements - belite cements calcined at low temperature // Cement and Concrete Research, 2009, № 39. – Р. 77-89.
13. Вяжущее: пат. 591424 Рос. Федерация. кл. С 04 В 7/20. Опубл. 2. 10. 1978. Бюл. № 22. – 4 с.
14. Барщевский Ю.А. Строительные растворы на основе молотой негашеной извести, автореферат дисс. к.т.н., – Киев, 1955. – 12 с.
15. Ратинов В.Б., Розенберг Т.Н. Добавки в бетон. – М.: Стройиздат, 1989. – 188 с.
16. Афанасьев Н.Ф., Целуйко М.К. Добавки в бетоны и растворы. – Киев: Будивельник, 1989. – 128 с.
17. Москвин В.М. Добавки – ускорители твердения бетона – М.: Издательство ГРСЛ, 1937. – 128 с.

Shelikhov N.S. – candidate of technical sciences, professor

E-mail: shelikhov@kgasu.ru

Zareznov D.A. – post-graduate student

E-mail: zareznov.amex@mail.ru

Sagdiev R.R. – candidate of technical sciences professor

E-mail: ruslan-kgasu@yandex.ru

Kazan State University of Architecture and Engineering

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

Modification of hydraulic binders of low temperature burning

Resume

A review of the scientific and technical literature in the field of romanconcrete and hydraulic lime was conducted.

The data about the composition of binders and its physical and technical characteristics showed. It was found that in existing at the date national standards romanconcrete is not mentioned. Some information is available only in the educational and scientific literature. Romanconcrete and hydraulic lime can be an alternative to cement by energy and metal consumption of production, environmental friendliness, cost, especially in regions where there is no production of cement or there is a deficit, as well as 5-7 % lower concrete consumption of construction.

One of the promising methods, leading to an increase in the technical properties of hydraulic lime and romanconcrete, derived from carbonate-clay raw materials, is the modification of binders with individual and complex chemical and mineral additives. The possibilities of modifying of low burning hydraulic binders by chemical supplements – hardening accelerators,

plasticizers and bridging supplements. The analysis found that many aspects of the production, the composition and properties of low burning hydraulic binders, remain unsolved, and the limiting factor of their production and use is the lack of strength. In this direction the research is extremely limited.

Keywords: romantconcrete, hydraulic lime, plasticizers, accelerators of hardening, bridging supplements.

Reference list

1. Butt Yu.M., Sychev M.M., Timashev V.V. Chemical technology binders. – M.: Vysshaya shkola, 1980. – 472 p.
2. Pashchenko A.A., Serbin V.P., Starchevskaya Ye.A. Cementing materials. – Kiev: Vishcha shkola, 1985. – 440 p.
3. Volzhenskiy A.V., Burov Yu.S., Kolokol'nikov V.S. Mineral binders. – M.: Stroyizdat, 1979. – 476 p.
4. Yung V.N., Butt Yu.M., Zhuravlev V.F., Okorokov S.D. Introduction to the cement technology. – M.: Gosstroyizdat, 1952. – 608 p.
5. Yung V.N. Introduction to the technology of cement. – M.: Gosstroyizdat, 1938. – 404 p.
6. Shokh K. Building binders. Transl. from German. Ch. 1. – M.: Gosstroyizdat, 1934. – 303 p.
7. Shelikhov N.S., Sagdiyev R.R., Rakhimov R.Z., Stoyanov O.V. Romantconcrete low-temperature firing // Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta, 2013, № 19. – P. 62-66.
8. Sagdiyev R.R., Shelikhov N.S. Clinkerless hydraulic binders based on carbonate-clay raw materials with a high content of magnesium carbonate // Izvestiya KGASU, 2012, № 2 (20). – P. 194-200.
9. Shelikhov N.S., Sagdiyev R.R., Rakhimov R.Z., Stoyanov O.V. Low burning hydraulic binders. Problems and solutions // Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta, 2014, № 2. – P. 59-65.
10. Izotov V.S., Sokolova Yu.A. Chemical additives for concrete modifications. – M.: KGASU: Publisher «Paleotip», 2006. – 244 p.
11. Binder: pat. 2023697 of the Rus. Federation. Kl. S 04 V 7/34, 1994; opubl.: 30.11.1994, byull. № 22. – 4 p.
12. Hughesa. D.C., Jaglina D., Kozłowski R., Muchab D. Roman cements – belite cements calcined at low temperature // Cement and Concrete Research, 2009, № 39. – P. 77-89.
13. Binder: pat. 591424 of the Rus. Federation. kl. S 04 V 7/20. Publ. 2. 10. 1978. Bul. № 22. – 4 p.
14. Barshchevskiy Yu.A. Building solutions based on ground burnt lime, abstract diss. c.t.s. – Kiev, 1955. – 12 p.
15. Ratinov V.B., Rozenberg T.N. Concrete admixtures. – M.: Stroyizdat, 1989. – 188 p.
16. Afanas'yev N.F., Tseluyko M.K. Additive in concrete and mortar. – Kiev: Budivel'nik, 1989. – 128 p.
17. Moskvina V.M. Additives – accelerators of concrete hardening – M.: Publiser GRSL, 1937. – 128 p.