

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК В ПОРТЛАНДЦЕМЕНТ ГЛИНИТА ИЗ ПОЛИМИНЕРАЛЬНОЙ ГЛИНЫ НА СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

Р. З. Рахимов, Н. Р. Рахимова, А. Р. Гайфуллин,

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

Ключевые слова: портландцемент, добавка, глинит, глина, минерал, прокаливание, помол, цементный камень, свойства

Key words: Portland cement, additive, glinit, clay, mineral, calcination, grinding, hardened cement paste, properties

Введение

Модификация тонкомолотыми минеральными добавками – одно из направлений решения проблем ресурсо-, энергосбережения и экологии в производстве и применении вяжущих веществ и материалов на их основе [1, 2]. Глубокое понимание механизмов гидратации портландцемента создает предпосылки для увеличения количества вводимых минеральных добавок. Это возможно только при расширении сырьевой базы таких минеральных добавок, как натуральные пуццоланы и активированные глины [3, 4]. Термически активированные глины классифицируются европейским стандартом EN 197-1-2000 как искусственные пуццоланы. Они используются с давних времен в качестве добавок в известковые вяжущие и цементы, связывающих образующийся при затворении их водой малопрочный неводостойкий гидроксид кальция в прочные водостойкие новообразования. Тонкодисперсная обожженная глина как пуццолановая добавка нашла применение в виде цемянки, глинита, аглопорита, горелых пород, керамзита и керамзитовой пыли [5, 6]. Цемянка – продукт обжига керамических материалов до спекания при температуре 900 °С и выше. Глинит получают измельчением глин, обожженных при температуре 600–800 °С [5, 7]. В последние десятилетия все больше внимания уделяется использованию в качестве пуццолановой добавки метакаолина [8–11], получаемого прокаливанием каолиновых глин при температуре 600–700 °С. Такая добавка обеспечивает повышение прочности, химической стойкости, морозостойкости и долговечности изделий и конструкций [12–14]. В состав качественных сортов метакаолина, получаемых прокаливанием каолиновых глин с содержанием каолинита 90% и более [10, 11], входит 50–55% SiO₂ и 40–45% Al₂O₃. Между тем установлено [9, 15], что в технологии вяжущих можно использовать метакаолины, получаемые обжигом сырья с меньшим содержанием каолинита – 30–50%. Следует отметить, что широкомасштабному производству и применению метакаолина как пуццолана препятствуют, с одной стороны, ограниченность месторождений и запасов каолиновых глин во многих странах, в том числе в России, а с другой – высокая востребованность каолинов как наполнителей различных материалов и сырьевого компонента при производстве тонкой керамики.

В связи с этим в последнее время активизировались исследования пуццоланической активности термоактивированных глинистых минералов помимо каолинита и возможностей получения пуццолановых добавок из глинистого сырья с различным содержанием каолинита и даже полным его отсутствием, т. е. повсеместно распространенных обычных глин. Такие прокаленные глины все чаще используются в развивающихся странах [16]. Широкомасштабные исследования пуццоланической активности находящихся на территории СССР месторождений 207 разновидностей глин были проведены в 40-х годах прошлого века. Примечательно, что лишь 11% из них оказались непригодными для получения продукта с достаточной пуццоланической активностью [7].

Учитывая вышеизложенное, очевидно, целесообразно возобновить исследования и разработки в этом направлении с целью создания научной базы для организации производства пуццолановых добавок на основе местных глин во многих регионах страны.

Ниже приведены некоторые результаты исследований влияния добавок в портландцемент прокаленной полиминеральной глины, не содержащей каолинит.

Объекты и методы исследований

При проведении исследований использовали следующие материалы:

а) глину Сарай-Чекурчинского месторождения Республики Татарстан. Химический состав (в % на абсолютно сухую навеску): SiO₂ 68,52, Al₂O₃ 13,42, Fe₂O₃ 6,18, TiO₂ 0,86, MnO

0,10, CaO 1,33, MgO 1,66, Na₂O 1,20, K₂O 1,82, P₂O₅ 0,99, SO₃/S < 0,05, п.п.п. 4,62, H₂O 3,41. Количественный химический состав определяли с помощью спектрометра ARL OPTIM'X. Минералогический состав (в мас. %): кварц 28, слюда 10, ортоклаз 7, плагиоклаз 8, смешанно-слоистый глинистый минерал 40, хлорит 1, каолинит 3. Рентгенофазовый анализ проводили с использованием дифрактометра D8 Advance фирмы Bruker. Гранулометрический состав (в %): глинистые фракции 49,5, пылеватые фракции 37,1, песчаные фракции 13,4;

б) метакраолин ВМК производства ООО «Синерго» (г. Магнитогорск) (ТУ 572901-001-65767184-2010). Химический состав (в %): SiO₂ 51,4, Al₂O₃ > 42, Fe₂O₃ 0,8, H₂O < 0,5, п.п.п. < 1. Удельная поверхность 1200 м²/кг;

в) портландцемент ЦЕМ I 42,5 Н (ПЦ 500-Д0-Н) следующего химического состава (в мас. %): CaO 63, SiO₂ 20,5, Al₂O₃ 4,5, Fe₂O₃ 4,5, SO₃ 3. Минералогический состав (в мас. %): C₃S 67,0, C₂S 11,0, C₃A 4,0, C₃AF 15,0. Удельная поверхность 345 м²/кг (по цементу), насыпная плотность 1000 г/л, нормальная густота 26%, начало схватывания 2 ч 50 мин, конец схватывания 4 ч 10 мин.

Прокаливание глины производили при 400, 600 и 800 °С со скоростью подогрева 1,7, 2,5 и 3,3 °С/мин и изотермической выдержкой при этой температуре в течение 3 ч. Прокаленную глину подвергали помолу в лабораторной мельнице МПЛ-1 до удельной поверхности 250, 500 и 800 м²/кг. Пуццоланическую активность прокаленных и молотых навесок глины определяли по изменению свойств портландцементного камня в зависимости от содержания добавок в портландцементе. Образцы цементного камня размером 20x20x20 мм, приготовленные из теста нормальной густоты, исследовали после термовлажной обработки по режиму 2 + 4 + 6 + 3 ч с изотермической выдержкой при 85 °С.

Результаты и обсуждение

В табл. 1–3 приведены результаты исследований изменения прочности при сжатии, средней плотности, водопоглощения и коэффициента размягчения цементного камня в зависимости от содержания в портландцементе сарай-чекурчинской глины, прокаленной при температуре 400, 600 и 800 °С и молотой до удельной поверхности соответственно 250, 500 и 800 м²/кг. Результаты исследований влияния добавок в портландцемент метакраолина на свойства цементного камня содержатся в табл. 4.

Т а б л и ц а 1

Зависимость свойств цементного камня от содержания сарай-чекурчинской глины, молотой до удельной поверхности 250 м²/кг

Количество добавки, %	Средняя плотность, кг/м ³	Предел прочности при сжатии, МПа	Водопоглощение, %	Коэффициент размягчения
<i>Температура прокаливания 400 °С</i>				
–	2270	57,3	1	0,92
5	2340	83,2	2	0,97
10	2335	79,0	2,23	0,975
15	2318	70,1	2,25	0,975
20	2298	64,1	2	0,98
<i>Температура прокаливания 600 °С</i>				
–	2270	57,3	1	0,92
5	2295	64,5	1,1	0,94
10	2290	63,5	1,2	0,94
15	2260	60,1	1,1	0,93
20	2220	56,1	1	0,92
<i>Температура прокаливания 800 °С</i>				
–	2270	57,3	1	0,92
5	2320	74,1	1,8	0,95
10	2315	70,5	1,8	0,96
15	2290	66,1	1,85	0,96
20	2260	60,1	1,75	0,96

Зависимость свойств цементного камня от содержания сарай-чекурчинской глины, молотой до удельной поверхности 500 м²/кг

Количество добавки, %	Средняя плотность, кг/м ³	Предел прочности при сжатии, МПа	Водопоглощение, %	Коэффициент размягчения
<i>Температура прокаливания 400 °С</i>				
–	2270	57,3	1	0,92
5	2255	75,5	0,8	0,93
10	2246	65,5	0,8	0,935
15	2232	55,5	0,8	0,925
20	2212	48,3	0,9	0,905
<i>Температура прокаливания 600 °С</i>				
–	2270	57,3	1	0,92
5	2316	84,1	1,9	0,935
10	2315	73,1	2	0,945
15	2274	63,1	2,1	0,945
20	2239	55,1	2,1	0,925
<i>Температура прокаливания 800 °С</i>				
–	2270	57,3	1	0,92
5	2355	94,1	1	0,95
10	2351	86,1	1,1	0,96
15	2314	74,1	1,2	0,965
20	2286	65,2	1,3	0,95

Зависимость свойств цементного камня от содержания сарай-чекурчинской глины, молотой до удельной поверхности 800 м²/кг

Количество добавки, %	Средняя плотность, кг/м ³	Предел прочности при сжатии, МПа	Водопоглощение, %	Коэффициент размягчения
<i>Температура прокаливания 400 °С</i>				
–	2270	57,3	1	0,92
5	2272	84,7	1,6	0,935
10	2273	75,5	2,1	0,93
15	2281	63,6	2,5	0,91
20	2292	52,1	3,1	0,875
<i>Температура прокаливания 600 °С</i>				
–	2270	57,3	1	0,92
5	2261	67,1	2,2	0,94
10	2255	62,1	3,1	0,95
15	2254	52,3	3,7	0,945
20	2253	45,3	3,9	0,91
<i>Температура прокаливания 800 °С</i>				
–	2270	57,3	1	0,92
5	2275	94,6	1,1	0,95
10	2298	84,1	1,2	0,98
15	2321	68,1	1,3	0,975
20	2333	55,2	1,4	0,95

Анализ представленных в табл. 1–4 данных позволяет сделать следующие выводы о влиянии добавок в портландцемент прокаленной и молотой сарай-чекурчинской глины и метаксолина на прочность при сжатии, среднюю плотность, водопоглощение и коэффициент размягчения цементного камня:

1. Введение в портландцемент прокаленной при 400 °С сарай-чекурчинской глины приводит к следующим изменениям свойств цементного камня:

Зависимость свойств цементного камня от содержания метакаолина

Количество добавки, %	Средняя плотность, кг/м ³	Предел прочности при сжатии, МПа	Водопоглощение, %	Коэффициент размягчения
–	2270	57,3	1	0,92
5	2298	74,0	1,7	0,925
10	2239	62,9	1,8	0,96
15	2134	52,3	1,95	0,93
20	2121	50,7	3	0,935

5–20% молотой до удельной поверхности 250 м²/кг глины повышает прочность при сжатии на 11,9–45,2%, водопоглощение – с 1 до 2–2,25%, коэффициент размягчения – до 0,97–0,98, среднюю плотность – на 1,2–3,08%;

5–10% молотой до удельной поверхности 500 м²/кг глины повышает прочность при сжатии на 14,3–31,7%, коэффициент размягчения – с 0,92 до 0,94, снижает водопоглощение с 1 до 0,8%, а среднюю плотность – на 1,06%;

5–15% молотой до удельной поверхности 800 м²/кг глины повышает прочность при сжатии на 10,9–47,8%, водопоглощение – с 1 до 1,6–2,5%, среднюю плотность – на 0,48%; при содержании добавки до 10% коэффициент размягчения увеличивается с 0,92 до 0,93–0,94.

2. Добавка в портландцемент прокаленной при 600 °С сарай-чекурчинской глины вызывает следующие изменения свойств цементного камня:

5–15% молотой до удельной поверхности 250 м²/кг глины повышает прочность при сжатии на 4,9–12,5%, водопоглощение – с 1 до 1,1–1,2%, коэффициент размягчения – с 0,92 до 0,93–0,94; при содержании добавки 5–10% средняя плотность возрастает на 0,9–1,1%;

5–15% молотой до удельной поверхности 500 м²/кг глины повышает прочность при сжатии на 10,1–46,8%, водопоглощение – с 1 до 1,9–2,1%, коэффициент размягчения – с 0,92 до 0,94–0,95, среднюю плотность – на 0,2–2%;

5–10% молотой до удельной поверхности 800 м²/кг глины повышает прочность при сжатии на 8,4–17,1%, водопоглощение – с 1 до 2,2–3,1%, коэффициент размягчения – с 0,92 до 0,94–0,95 и снижает среднюю плотность на 0,4–0,7%.

3. Введение в портландцемент прокаленной при 800 °С сарай-чекурчинской глины обуславливает следующие изменения свойств цементного камня:

5–15% молотой до удельной поверхности 250 м²/кг глины повышает прочность при сжатии на 15,4–29,3%, водопоглощение – с 1 до 1,8–1,9%, коэффициент размягчения – с 0,92 до 0,96, среднюю плотность – на 0,9–2,2%;

5–20% молотой до удельной поверхности 500 м²/кг глины повышает прочность при сжатии на 13,8–64,2%, водопоглощение – с 1 до 1,1–1,3%, коэффициент размягчения – с 0,92 до 0,95–0,96, среднюю плотность – на 0,7–3,7%;

5–15% молотой до удельной поверхности 800 м²/кг глины повышает прочность при сжатии на 18,8–65,1%, водопоглощение – с 1 до 1,1–1,3%, среднюю плотность – на 0,2–2,2%; при содержании добавки 5% коэффициент размягчения возрастает с 0,92 до 0,95.

4. При введении в портландцемент 5–10% метакаолина с удельной поверхностью 1200 м²/кг прочность при сжатии цементного камня увеличивается на 9,8–29,1%, водопоглощение – с 1 до 1,7–1,8%, коэффициент размягчения – с 0,92 до 0,925–0,96; средняя плотность повышается на 1,2% при содержании добавки 5%.

5. Наиболее высокие показатели прочности при сжатии цементного камня достигаются при добавке 5% как метакаолина, так и прокаленной и молотой сарай-чекурчинской глины.

6. К глинистым целесообразно относить продукты прокаливания глины в более широком температурном диапазоне (400–800 °С) по сравнению с общепринятым (600–800 °С).

7. Добавка в портландцемент 5–10% прокаленной при 400 и 800 °С и молотой до удельной поверхности 250–800 м²/кг, а также прокаленной при 600 °С и молотой до удельной поверхности 500 м²/кг сарай-чекурчинской глины способствует более значительному повышению прочности при сжатии, чем введение такого же количества метакаолина.

8. Введение в портландцемент прокаленной при определенной температуре и молотой до удельной поверхности 250–800 м²/кг сарай-чекурчинской глины, как правило, более существенно повышает среднюю плотность и коэффициент размягчения цементного камня, чем добавка такого же количества метакаолина.

Заклучение

Добавка в портландцемент 5–10% прокаленной при определенной температуре в диапазоне 400–800 °С и молотой до удельной поверхности 250–800 м²/кг полиминеральной бескаолинитовой глины определенного химического и минералогического состава в большинстве случаев приводит к более значительному повышению прочности при сжатии, средней плотности и коэффициента размягчения цементного камня, чем добавка такого же количества метакaoлина.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ramachandran V. S. *Concrete Admixtures Handbook: Properties, Science and Technology*. – 2nd ed. – New York: William Andrew Publishing, 1995. – 1160 p.
2. Рахимов Р. З., Рахимова Н. Р. Строительство и минеральные вяжущие прошлого, настоящего и будущего // *Строительные материалы*. – 2013. – № 1. – С. 124–128.
3. Scrivener K. L., Nonat A. Hydration of cementitious materials, present and future // *Cement and Concrete Research*. – 2011. – № 41. – P. 651–665.
4. Гувалов А. А., Кузнецова Т. В. Влияние вулканического пепла Джейранчельского месторождения на свойства композиционных вяжущих // *Техника и технология силикатов*. – 2013. – Т. 20, № 3. – С. 2–6.
5. Волженский А. В., Буров Ю. С., Колокольников В. С. Минеральные вяжущие вещества: технология и свойства. – М.: Стройиздат, 1979. – 476 с.
6. Рахимов Р. З., Халиуллин М. И., Гайфуллин А. Р. Состав и пуццолановые свойства керамзитовой пыли // *Academia. Архитектура и строительство*. – 2013. – № 4. – С. 112–116.
7. Глинит-цемент: сборник статей ВНИЦ / под ред. В. И. Аксенова. – Вып. 11. – М.: Главная редакция строительной литературы, 1935. – 171 с.
8. Wild S., Khatib J. M. Portlandite consumption in metakaolin cement pastes and mortars // *Cement and Concrete Research*. – 1997. – № 27. – P. 137–146.
9. Badogiannis E., Kakali G., Tsivilis S. Metakaolin as supplementary cementitious material: optimization of kaolin to metakaolin conversion // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2005. – Vol. 81, № 2. – P. 457–462.
10. Брыков А. С. Метакaoлин // *Цемент и его применение*. – 2012. – № 7–8. – С. 36–41.
11. Rashad A. M. Metakaolin as cementitious material: history, scours, production and composition – a comprehensive overview // *Construction and Building Materials*. – 2013. – Vol. 41. – P. 303–318.
12. *Concrete Construction Engineering Handbook* / ed. by E. G. Nawy. – CRC Press, 2008. – 1586 p.
13. *Advanced Concrete Technology. Constituent Materials* / ed. by I. Newman, B. S. Choo. – Elsevier, 2003. – 280 p.
14. Kaolinitic calcined clays – Portland cement system: Hydration and properties / A. Tironi, C. C. Castellano, V. L. Bonavetti [et al.] // *Construction and Building Materials*. – 2014. – Vol. 64. – P. 215–221.
15. Термическая активация каолиновых глин / А. Тирони, М. Тресса, А. Сиан [и др.] // *Цемент и его применение*. – 2012. – № 6. – С. 145–148.
16. Clay content of argillities: influence on cement based mortars / G. Habert, N. Choupay, G. Escadeillas [et al.] // *Applied Clay Science*. – 2009. – Vol. 43, № 3–4. – P. 322–330.

REFERENCES

1. Ramachandran V. S. *Concrete Admixtures Handbook: Properties, Science and Technology*, 2nd ed. New York: William Andrew Publishing, 1995, 1160 p.
2. Rakhimov R. Z., Rakhimova N. R. Construction and mineral binders past, present and future. *Stroitel'nye materialy*, 2013, no. 1, pp. 124–128 (in Russian).
3. Scrivener K. L., Nonat A. Hydration of cementitious materials, present and future. *Cement and Concrete Research*, 2011, no. 41, pp. 651–665.
4. Guvalov A. A., Kouznetsova T. V. Impact of volcanic ash Jeyranchol deposits on properties of composite binding. *Tekhnika i tekhnologiya silikatov*, 2013, vol. 20, no. 3, pp. 2–6 (in Russian).
5. Volzhenskiy A. V., Burov Yu. S., Kolokol'nikov V. S. *Mineral'nye vyazhushchie veshchestva: tekhnologiya i svoystva* [Mineral binders: technology and properties]. Moscow: Stroyizdat, 1979, 476 p (in Russian).
6. Rakhimov R. Z., Khaliullin M. I., Gayfullin A. R. The composition and pozzolanic properties of haydite dust. *Academia. Arkhitektura i stroitel'stvo*, 2013, no. 4, pp. 112–116 (in Russian).
7. *Glinit-tsement* [Glnit-cement]. Ed by V. I. Aksenov. Is. 11. Moscow: Glavnaya redaktsiya stroitel'noy literatury, 1935, 171 p (in Russian).
8. Wild S., Khatib J. M. Portlandite consumption in metakaolin cement pastes and mortars. *Cement and Concrete Research*, 1997, no. 27, pp. 137–146.

9. Badogiannis E., Kakali G., Tsivilis S. Metakaolin as supplementary cementitious material: optimization of kaolin to metakaolin conversion. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2005, vol. 81, no. 2, pp. 457–462.
10. Brykov A. S. Metakaolin. *Tsement i ego primenenie*, 2012, no. 7–8, pp. 36–41 (in Russian).
11. Rashad A. M. Metakaolin as cementitious material: history, scours, production and composition – a comprehensive overview. *Construction and Building Materials*, 2013, vol. 41, pp. 303–318.
12. *Concrete Construction Engineering Handbook* / ed. by E. G. Nawy. CRC Press, 2008, 1586 p.
13. *Advanced Concrete Technology. Constituent Materials* / ed. by I. Newman, B. S. Choo. Elsevier, 2003, 280 p.
14. Tironi A., Castellano C. C., Bonavetti V. L., et al. Kaolinitic calcined clays – Portland cement system: Hydration and properties. *Construction and Building Materials*, 2014, vol. 64, pp. 215–221.
15. Tironi A., Tressa M., Sian A., et al. Thermal activation of kaolinitic clays. *Tsement i ego primenenie*, 2012, no. 6, pp. 145–148 (in Russian).
16. Habert G., Choupay N., Escadeillas G., et al. Clay content of argillities: influence on cement based mortars. *Applied Clay Science*, 2009, vol. 43, no. 3–4, pp. 322–330.

УЛУЧШЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК БЕСЩЕЛОЧНОГО АЛЮМОБОРОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА Е НА ОСНОВЕ ФОСФАТНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ

С. В. Мулеванов, БГТУ им. В. Г. Шухова, г. Белгород

Ключевые слова: алюмоборосиликатное стекло, малые добавки, оксид фосфора, фтор, апатитовый концентрат, отходы обогащения фосфоритов, осветление, кристаллизация, циклограмма

Key words: aluminoborosilicate glass, small additives, phosphorus oxide, fluorine, apatite, phosphate tailings, clarification, crystallization, cyclogram

Бесщелочное алюмоборосиликатное стекло Е служит основой для получения различных изделий свето- и электротехники, а также непрерывного и штапельного стекловолокна. При производстве стекла типа Е возникают технологические проблемы, связанные с необходимостью поддержания высокой температуры варки и повышенной склонностью к кристаллизации стеклообразующего расплава. Для интенсификации процессов варки и осветления используют малые добавки, существенно не изменяющие состав стекла (соединения сурьмы, мышьяка, фториды). Эти добавки отличаются высокой ценой и токсичностью. Представляет интерес изучение возможности фосфатного легирования, т. е. введения малых добавок оксида фосфора с целью снижения температуры варки и уменьшения склонности к кристаллизации. Такие попытки уже предпринимались [1], однако они не получили дальнейшего развития.

Ранее нами была выполнена работа по определению оптимальной концентрации добавок оксида фосфора в тарные стекла и выбору наиболее эффективного фосфатного сырья [2]. Таким сырьем были апатитовый концентрат Ковдорского ГОКа (Мурманская обл.) и отходы обогащения фосфоритов Егорьевского месторождения (Московская обл., ЗАО «Кварцит»). Необходимое условие использования отходов в производстве – проведение мероприятий по их усреднению, а также по текущему контролю химического и гранулометрического состава и влажности.

Для изучения влияния оксида фосфора на технологические свойства бесщелочного алюмоборосиликатного стекла была разработана экспериментальная серия составов Е с переменным содержанием P_2O_5 , вводимого за счет SiO_2 (см. таблицу). В качестве базовой основы использовали промышленный состав штапельного стекловолокна (состав Е-1), а также этот же состав с добавкой ускорителя – фтора (состав Е-2). Оксид фосфора вводили с апатитовым концентратом ОАО «Ковдорский ГОК» (основной компонент – ортофосфат кальция $Ca_3(PO_4)_2$, содержание P_2O_5 39,02%) и фосфоритными отходами ЗАО «Кварцит» (содержание P_2O_5 7,88%), а фтор – с кремнефтористым натрием Na_2SiF_6 .

Основная технологическая проблема при варке промышленного состава штапельного стекловолокна Е-1 – затруднение протекания процессов силикатообразования и осветления. При этом отмечается неоднородность стекла, образуется большое количество пузырей, а также наблюдается частичная кристаллизация. Добавка фтора улучшает качество провара, однако склонность к кристаллизации сохраняется (состав Е-2). Образец Е-3, содержащий