

ВЛИЯНИЕ ОТХОДОВ КАМНЕОБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

В настоящей статье изучено влияние отходов камнеобработки на свойства портландцемента и разработка малоклинкерных и бесклинкерных вяжущих веществ, удовлетворяющих по прочности и основным физико-механическим характеристикам требованиям действующей технической документации.

Ключевые слова: отход, камень, портландцемент, строительство, цемент, вяжущие вещества.

THE EFFECT OF STONE PROCESSING WASTE ON THE PROPERTIES OF PORTLAND CEMENT

In this paper, we studied stone processing waste effect on the properties of Portland cement and developing maloklinkernyh and unklinkern binders satisfying the strength and the main physical and mechanical characteristics of the requirements of the current technical documentation.

Keywords: waste, stone, portland cement, construction, cement, binders.

В связи с повышением темпов строительства в республике возрастает потребность в цементах. Современная строительная технология предъявляет все новые и новые требования к вяжущим материалам. С целью удовлетворения разнообразных потребностей строительства порождалось необходимость новые разработки по составу и технологии получения различных видов вяжущих веществ. Среди современных вяжущих общепризнанным прогрессивным материалом является портландцемент, с которым связана эпоха железобетона и бурный рост строительства промышленности и инженерных сооружений.

Производство вяжущих веществ представляет собой комплекс химических и физико-химических воздействий на исходные материалы, осуществляемых в требуемой последовательности. Вяжущие вещества – основа современного строительства.

Кроме того, зачастую такой высокоэнергоёмкий и дорогостоящий материал, как портландцемент марок 400; 500 используются нерационально в бетонах и растворах несущих конструкций.

Одним из путей обеспечения строительства вяжущими материалами является разработка малоклинкерных и бесклинкерных вяжущих веществ, удовлетворяющих по прочности и основным физико-механическим характеристикам требованиям действующей технической документации. Технология их основана на совместном тонком измельчении цемента с активаторами твердения из природных и техногенных материалов, добавка которых в цемент способствует повышению плотности, понижению проницаемости цементного камня, повышению коррозионной стойкости и долговечности.

По ГОСТ 31108 – 2003 на цементы существенно расширяются возможности ввода минеральных добавок и техногенных кремнеземсодержащих материалов.

Наиболее активная часть портландцемента – трехкальциевый силикат содержит, как известно, CaO и SiO_2 в соотношении 3:1. По мере твердения бетона это соотношение должно снижаться до $\text{CaO}:\text{SiO}_2=1:1$, как это характерно для гидросиликатов состава $\text{CaO} * \text{SiO}_2 * \text{H}_2\text{O}$, обеспечивающих прочность и долговечность цементного камня. При использовании портландцемента избыток оксида кальция выбрасывается в бетон и кристаллизуется в виде $\text{Ca}(\text{OH})_2$, который существенно ослабляет свойства и долговечность бетона. [1]

Введение кремнеземсодержащих минеральных добавок и сухих технических материалов в цементный клинкер при помоле и механохимической активации цемента радикально ускоряет структурообразование в цементном камне, связывая $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в гидросиликаты с высокодисперсными кремнеземистыми частичками, обеспечивая как быстрый рост прочности, так и долговечность бетонов.

В качестве микронаполнителя в цемент используются также тонко измельченные отходы горных пород различного химико-минералогического состава, которые образуются при обработке каменных материалов.

В связи с вышеизложенным в данной работе мы исследовали возможность использования отходов обработки гранита в качестве микронаполнителя при получении цементных композиционных вяжущих веществ. [2]

В работе использовали портландцемент М 500 Кантского цементно-шиферного комбината, который характеризуется нормальной густотой 24,5%; сроками схватывания: начало-3,30 мин, конец-4,45 мин; пределом прочности: на сжатие-47,2 МПа, на изгиб-8,2 МПа. Минералогический состав клинкера представлен минералами: C_3S -61; C_2S -17; C_3A -6; C_4AF -13. В качестве микронаполнителя использовалась гранитная мука из местных пород. Химический состав гранита представлен содержанием в(%): SiO_2 -59,07; Al_2O_3 -167,6; Fe_2O_3 -9,4; CaO -2,91; MgO -0,56 Na_2O -3,46 K_2O -4,59 TiO_2 -0,63 SO_3 -0,06; п.п.п.-2,55.

По минеральному составу гранит полиминерален и содержит кварц (25-30%), полевой шпат (35-40%), плагиоклаз (20-25%), слюду (5-10%). Гранитная порода характеризуется средней плотностью ($\rho_{\text{ср}}$) 2,58 г/см³; истинной плотностью (ρ) 2,65 г/см³; пористостью 1,5%; водопоглощением 0,5%. Твердость по шкале Мооса 6-7.

В результате обработки камня происходит тонкое измельчение породы, разрушение кристаллов, образование и размножение различных дефектов кристаллической решетки минералов, понижение кристалличности и частичная аморфизация с поверхности. Для свежеизмельченных частиц характерна ее активация. Поэтому была определена активность свежеизмельченной гранитной муки методом поглощения извести в течении 30 суток. [3]

При этом активность гранитной муки составила 18,32 мг/г, тогда как активность тонкоизмельченного кварцевого песка составляет 11,38 мг/г. Эта активность достигается при помоле микронаполнителей до полного прохождения добавки через сито 008, т.е до удельной поверхности 3100-3500 см²/г.

Повышенная активность гранитной муки в сравнении с кварцевым песком, по-видимому, объясняется тем, что в процессе измельчения порообразующие минералы гранита претерпевают более существенное изменение морфологии частиц, чем чистый кварц. Далее нами исследовано влияние гранитной муки на свойства портландцемента при их совместном измельчении. Причем в гранитсодержащие составы вводилась добавка С-3, в количестве 0,15%. Результаты исследования приведены в таблице 1.

Таблица 1

Влияние количества микронаполнителя на свойства портландцемента

Количество микронаполнителя	Количество наполнителя, % от массы цемента	НГ, %	Сроки схватывания		Предел прочности, МПа	
			Начало, ч мин	Конец, ч мин	На изгиб	На сжатие
ПЩ М500	-	24,5	3,30	4,45	8,2	47,2
	10	24,5	3,85	4,50	8,6	50,4
	Гранитная мука	15	23,8	3,45	4,55	8,2
	20	23,4	3,50	5,07	8,9	49,1
	30	23,2	3,55	5,12	8,0	48,2

Введение микронаполнителя в состав портландцемента до 40% способствует изменению его физико-механических свойств. Нормальная густота цементов с гранитной мукой несколько понижается, т.к. измельчение наполнителей с 0,15% С-3 способствует снижению водопотребности цементов. Добавка микронаполнителя совместно с 0,15% С-3 несколько замедляет сроки схватывания, но остается в пределах нормативных значений. Прочность цементов с добавкой гранита до 30% остается высокой (48,2 МПа). При увеличении количества добавки до 40% марочная прочность цемента снижается на порядок. [4]

Исследование продуктов гидратации цемента с микронаполнителями из глинистой муки производилось с помощью ДТА и РФА. [5]

На рентгенограммах цемента с гранитом (рис.1) наблюдаются отражения волокнистых гидросиликатов типа $C_3SH(B)$ с $d=1,83; 2,75; 3,02$, а также низкоосновных гидросиликатов кальция с $d=1,537; 1,66; 1,83; 2,25; 2,77; 2,94; 3,02$, которые характеризуются более высокими прочностями, что подтверждает упрочняющее воздействие гранита на портландцемент.

Дифференциально-термические исследования подтверждают активность гранита по отношению к клинкерным минералам (рис.2). Эндотермический эффект при $560^{\circ}C$, характерный для $Ca(OH)_2$ исчезает в продуктах гидратации цемента с гранитом.

При добавке цемента в бетон одной из важных характеристик является его сцепление (адгезионная прочность) с поверхностью заполнителя. Так как в производстве бетонов в качестве заполнителей используется гранитный щебень, нами было исследовано сцепление портландцемента с микронаполнителем с поверхностью гранитной плитки, имеющей шероховатую поверхность. Сила отрыва цементного камня от поверхности пластинок характеризует адгезионную прочность вяжущего (сцепление с заполнителем).

Результаты исследований приведены в таблице 2.

Таблица 2

Влияние содержания добавок на адгезионную прочность портландцемента с поверхностью заполнителя

Вид микронаполнителя в цементе	Адгезионная прочность, МПа					
	Содержание наполнителя, %					
	0	10	15	20	30	40
Без добавки	2,9	-	-	-	-	-
Гранитная мука	2,9	2,8	2,6	2,4	2,3	2,0

Известно, что адгезия цемента зависит от химической активности продуктов гидратации цементов по отношению к заполнителю, наличия развитой и плотной коллоидной фазы в этих продуктах и отсутствия водоотделения при твердении цементов.

Цементы с содержанием гранитной муки характеризуются более низким сцеплением с поверхностью заполнителя, чем чистый портландцемент, т.к. количество гелеобразных продуктов лимитируется содержанием клинкерных минералов. Количество их в комплексном вяжущем меньше 60%. Однако, адгезионная прочность цемента с микронаполнителями изменяется незначительно. Это, по-видимому, можно объяснить сродством микронаполнителя и заполнителя бетона.

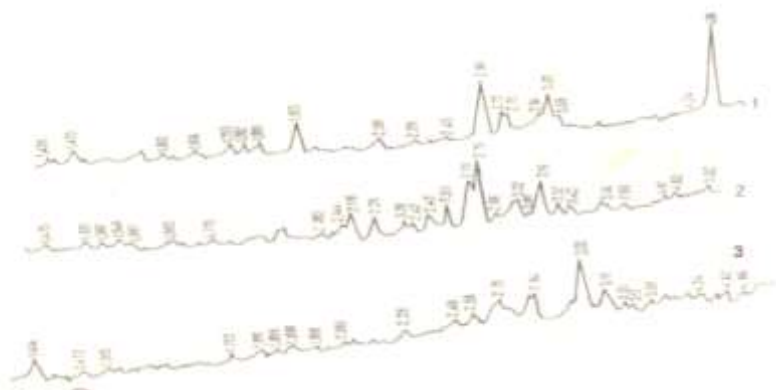


Рис.1. Рентгенографический анализ образцов продуктов гидратации: 1- чистого портландцемента; с содержанием гранитной муки: 2- 20%, 3- 40%

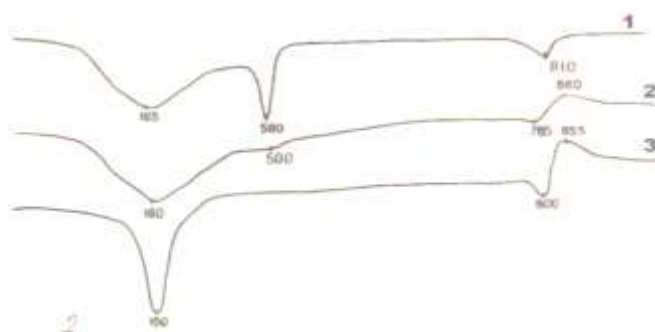


Рис.2. Дифференциально- термический анализ продуктов гидратации: 1- чистого портландцемента; с содержанием гранитной муки: 2- 20%, 3-40%

Таким образом, при получении композиционных малоклинкерных цементов в качестве микронаполнителя может быть использована гранитная порода, которая обеспечивает достаточно высокие прочности при добавке ее до 40%.

Выводы:

1. Генезис природных материалов и их свойств определяют различный механизм структурообразования при их использовании в качестве наполнителя в составе смешанных цементов с образованием в продуктах гидратации гидросиликатов CSH (В) и гидросиликатов различной основности и структуры в составе цементного камня.
2. Глина-сырец в составе композиционного вяжущего, устраняет деструктивные процессы, происходящие при гидратации клинкерных минералов, компенсируя расширение СаО и повышая плотность упаковки гидратированных зерен цемента, а также укрепляет адгезионные связи вяжущего с заполнителем.
3. Автоклавная обработка смешанных вяжущих с глиной способствует повышению прочностных показателей вследствие активации глинистой составляющей и образованию дополнительного количества новообразований.

Литература:

1. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Портландцемент – минералогический и гранулометрический составы, процессы модифицирования и гидратации. – М.: Стройиздат, 1974.-326 с.
2. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. практикум по химической технологии вяжущих материалов: Учебн. Пособие. М.: Высшая школа, 1973.
3. Абакумов Ю.Н. Технология и повышение качества вяжущих и композиционных материалов. Белгород, 1989. 132 с.

4. Вознесенский В.А. Современные методы оптимизации композиционных материалов. Киев: Будивельник, 1983, с.144.
5. Абдыкалыков А.А., Ассакунова Б.Т., Мамабеталиева Д.А., Маразыкова Б.Б. Применение отходов промышленности при получении вяжущих материалов // Сб. науч. Тр. Нац. Академии наук КР. Бишкек, 1998, с.164.