

ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТОВ С НОВЫМИ ВИДАМИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ КРЕМНЕЗЕМА

Хаджиев Азамат Шамуратович

Ургенчский Государственный Университет

E-mail: xadjiyev2019@mail.ru

Аннотация: В статье представлены результаты исследований по определению влияния порфиритов Каратауского месторождения Каракалпакстана на физико-механические свойства портландцемента на основе клинкера, содержащего определенное количество несвязанного сульфата кальция.

Ключевые слова: портландцементный клинкер, неорганические добавки, порфирит, гидравлическая активность, добавочный цемент.

Abstract: The article presents the results of studies to determine the effect of porphyrites from the Karatau deposit of Karakalpakstan on the physical and mechanical properties of Portland cement based on clinker containing a certain amount of unbound calcium sulfate

Key words: Portland cement clinker, inorganic additives, porphyrite, hydraulic activity, additive cement.

ВВЕДЕНИЕ

В целях создания необходимых условий для ускоренного развития и диверсификации отрасли, привлечения инвестиций в переработку местных минеральных сырьевых ресурсов и увеличения экспорта строительных материалов, в Постановлении Президента Узбекистана утверждены «Прогнозные параметры по расширению сырьевой базы строительной индустрии на основе геологоразведки, добычи и переработки местного сырья в 2019-2025 годах», «Разработка технологий производства клинкерного цемента из натуральных и вторичных ресурсов» и «Целевые параметры производства строительных материалов в 2019-2025 годах с учетом диверсификации и расширения ассортимента продукции» а в Постановлении «О мерах по комплексному социально-экономическому развитию Республики Каракалпакстан в 2020-2023 годах» от 11 ноября 2020 года предопределяется

важность эффективного использования имеющихся возможностей и ресурсов Каракалпакстана, ускоренное освоение богатых минеральных ресурсов, развитие производства современных и дешевых строительных материалов.

ЛИТЕРАТУРА И МЕТОДОЛОГИЯ

В мире на сегодняшний день интенсивно развивается строительство объектов различного назначения, что естественным образом повысил спрос на цемент и цементобетонные изделия. Спрос на цемент поддерживается ростом строительной отрасли, особенно в США, Индии и Китае. Анализ за 2020 год показывает, что мировой объем производства цемента остался на уровне предыдущего года и составил 4,2 млрд. тонн [1]. В период 2020-2030 годов мировой рынок цемента будет расти со среднегодовыми темпами +1,8% в год, что приведет к повышению объема его производства на 5,0 млрд. тонн к 2030 году. В нашей Республике в 2021 объем производства цемента увеличился до 16,4 млн. тонн, что на 31,2% или 3,9 млн. тонн больше, чем в 2020 году [2]. Лидерами по изготовлению цемента являются Навоийская (41%), Ташкентская (40,5%) и Ферганская (9,6%) области, которые, наряду с чисто клинкерному цементу, предпочтение отдают цементам марок ПЦ-Д20, ПЦ-КД20, ПЦ-КД30 и ППЦ-Д25-45 с высоким содержанием различных видов неорганических моно- и поликомпонентных гибридных добавок.

Любой вид неорганических добавок, будь это активные минеральные добавки или добавки-наполнители, изменяют механизм протекания процесса гидратации и структурообразования при твердении портландцемента. Поэтому в каждом конкретном случае применения добавок к цементу необходимо изучать процессы, протекающие при его гидратации и определить влияние вводимых добавок на формирование структуры камня на его основе.

Изучению влияния тонкодисперсных минеральных наполнителей на структуру и свойства цементного камня и бетона посвящено большое число работ в нашей стране и за рубежом. Формирование структуры цементного камня в процессе гидратации цемента изучалось рядом исследователей [3, 4, 5, 6, 7, 8]. Однако, несмотря на это, до настоящего времени отсутствует единая теория фазообразования гидросиликатов кальция в процессе затворения цемента водой.

Наряду с другими методами, как считают некоторые исследователи [9, 10, 11], повышение технических характеристик получаемого цементного камня может быть достигнуто использованием кремнеземсодержащих добавок, что обуславливает формирование дополнительных центров кристаллизации за счет мелких зерен добавок, располагающихся в контактной зоне цемента.

Как считают Р. С. Федюк и др. [12], особый интерес в этом плане представляет исследование возможности управление структурообразованием цементного камня за счет применения кремнеземсодержащих и органических добавок, активации вяжущего, снижения водоцементного отношения. Для подтверждения теоретических положений исследователями приготовлены композиционные вяжущие при соотношении компонентов (мас.%): цемент – 55, известняк – 10, зола-унос – 40, которые подвергались совместному помолу до удельной поверхности $550 \text{ м}^2/\text{кг}$. Полученные КВ имеют прочность при сжатии до 77,3 МПа, при прочности контрольного состава (чистый ЦЕМ I 42,5 Н) 47,5 МПа [13, 14].

В работе А.Г. Ольгинского [15] отмечается, что, помимо влияния на прочностные характеристики цементных систем, добавки тонкодисперсных минеральных наполнителей, в частности пылевидных отходов дробления каменных материалов (гранит, песчаник, известняк, кристаллический сланец), повышают водо- и коррозионную стойкость, уменьшают водопоглощение и усадку цементобетона, что обеспечивается за счет формирования более плотной их структуры.

Согласно данным Министерства сельского и водного хозяйства Узбекистана в 2011 году 49 % орошаемых земель были засолены. В числе наиболее подверженных засолению регионов находится также Республика Каракалпакстан (77 %), где грунтовые воды находятся на высоком уровне, т.е. уровень грунтовых вод менее 3,0 м от поверхности составляет 89 %. Проведенные исследования почвы показали, что 56,6 тысячи гектаров всей орошаемой земли в Каракалпакстане сильно засолены, а засоленность 171,3 тысячи гектаров земель (34%) – среднего уровня. Общий уровень засоленности орошаемых земель региона составляет 68,8%. Засоленность земли весьма высока в Караузьякском, Тахтакупырском районах. Вместе с тем, в Ходжейлийском (72,9%), Кегейлийском (75,5%), Чимбайском (78,4%) и Муйнакском (96,1%) районах [16]. В этих условиях строительные объекты, возводимые с использованием бездобавочного портландцемента и бетона из него, быстро могут выходить из строя, подвергаясь сульфатной и гидросульфатной коррозии, так как традиционный портландцемент содержит в своем составе повышенное содержание трехкальциевого алюмината C_3A , который вступает в химическое взаимодействие с агрессивными солями почвы и грунтовых вод. Для этих целей необходимо выпускать клинкер для сульфатостойкого портландцемента с регламентируемым содержанием C_3A не более 5% и C_3S – не более 50%, а в Республике Каракалпакстан такой цемент не производится.

Следовательно, рациональным вариантом снижения содержания в цементе C_3A и C_3S является «разбавление» клинкера добавками с высоким содержанием кремнезема, который при длительном твердении модифицированного портландцемента способствует дополнительному образованию в цементном камне водонерастворимых гидросиликатов кальция, обеспечивающих долговечность цементного камня и бетона.

Цель исследований – для экономии клинкерной составляющей цемента, увеличения объема выпуска и снижения себестоимости цемента, изучить влияние песчаников Каракалпакстана на физико-механические свойства портландцемента нетрадиционного химико-минералогического состава, выпускаемого на ИП ООО «Karakalpaksement».

Химические составы клинкера и добавок определены стандартными методами химическими анализа. Фазовый состав исследуемых компонентов определен с помощью дифрактометра XRO-6199 (Shimadzu, Japan). Оценка физико-механических показателей цементов с порфиритов проводилась в соответствии с ГОСТ 10178.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Для определения влияния порфирита Каратауского месторождения на физико-механические свойства портландцемента, готовили шихты, включающие 90-75% клинкера и 10-25% порфирита.

Изучение влияния добавки порфирита на размолоспособность ПЦ клинкера в процессе помола шихт методом определения тонкости помола по остатку на сите № 008 с размерами ячеек 4900 $\text{отв}/\text{см}^2$ показало, что дисперсность цементного порошка уменьшается с увеличением вводимой добавки. В соответствии с данными табл. 1, разница в показателях между тонкостью помола бездобавочного ПЦ и цементов с добавкой (10-25)% порфирита, по остатку на сите № 008 составляет от 0,5% до 2,0%.

Таблица 1

Влияние добавки порфирита на размолоспособность ПЦ клинкера

№ п/п	Условное обозначение цементов	Соотношение компонентов, масс. %		Время помола, мин.	Ост. на сите № 008, масс. %
		клинкер	добавка		
1	ПЦ-Д0	100	-	40	9,5
2	ПЦ-Д10 ПО	90	10	40	10
3	ПЦ-Д15 ПО	85	15	40	11
4	ПЦ-Д20 ПО	80	20	40	11,5
5	ПЦ-Д25 ПО	75	25	40	11,5

Это объясняется тем, что глинистые составляющие порфирита, содержание которых в добавке высокое, быстрее размалываются, чем клинкер, имеющий высокое значение твёрдости, и тончайшие глинистые частицы, обволакивая поверхность их зерен, смягчают ударную нагрузку на них мелющих тел в процессе помола шихты. Однако, результаты по дисперсности добавочных цементов не превышает регламентируемый показатель - не более 15% остатка на сите № 008 по ГОСТ 10178.

Вместе с тем, наличие добавки порфирита проявляется в ускорении, как начала, так и конца сроков схватывания добавочных цементов по сравнению с показателями базового цемента ПЦ-Д0. По данным табл. 2 рис. 1, в зависимости от дозы порфирита начало схватывания добавочных цементов наступает раньше на (45-55) мин, а конец – на (60-105) мин, чем у матрицы.

Таблица 2

Влияние порфирита на сроки схватывания портландцемента ИП ООО
«Karakalpak sement»

№ п/п	Условное обозначение цемента	Сроки схватывания, d-мин	
		начало	конец
1	ПЦ-Д0	4:00	5:35
2	ПЦ-Д10 ПО	3:15	4:15
3	ПЦ-Д15 ПО	3:10	4:25
4	ПЦ-Д20 ПО	3:05	4:25
5	ПЦ-Д25 ПО	3:05	4:10

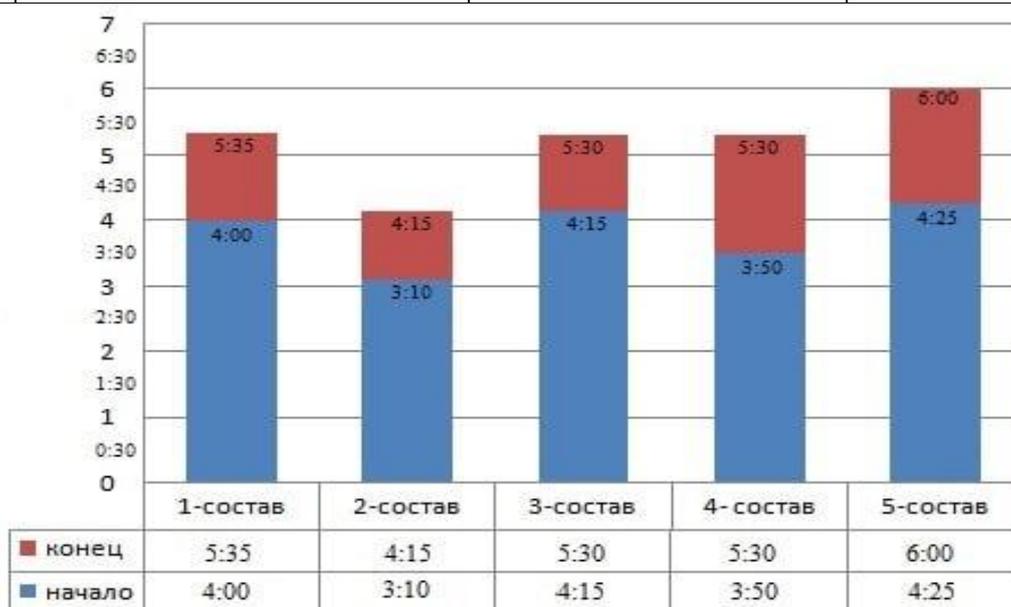


Рисунок 1. Изменение сроков схватывания портландцемента ИП ООО «Karakalpak sement» в зависимости от содержания добавки порфирита (масс.%): 1-Д0; 2-Д10; 3-Д15; 4-Д2; 5-Д25.

Это явление можно объяснить тем, что повышенное содержание алюмосиликатов способствует более интенсивному протеканию реакций их химического взаимодействия с водой с выделением в жидкую фазу ионов Al^{3+} , которые связывают Ca^{2+} и SO_4^{4-} с образованием высокосульфатного гидросульфоалюмината кальция - $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ (этtringита), а после истощении жидкой фазы ионами SO_4^{4-} , также и его моносulfатной формы ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$) и гидрата C_3A клинкера - гидроалюминатов кальция различных форм ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8H_2O$; $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$).

Избыток не связанного в гидросульфоалюминаты кальция $Ca(OH)_2$, поглощая углекислый газ воздуха может внедряться в кристаллическую структуру с образованием карбонатных аналогов три- и моногидрокарбоалюминатов кальция - ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaCO_3 \cdot 32H_2O$ и $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaCO_3 \cdot 12H_2O$), которые в комплексе со всеми гидратными образованиями составляют кристаллическую структуру твердеющей цементной дисперсии.

Изучение последовательности процесса твердения цементов с добавкой порфирита показало, что с увеличением количества добавки порфирита происходит снижение прочности камня на основе добавочных цементов (табл. 3 и рис. 2).

Таблица 3

Физико-механические показатели цементов на базе клинкера ИП ООО «Karakalpak sement» с добавкой порфирита

№ п/п	Соотношение компонентов, масс. %		В/Ц	Предел прочности при сж., МПа, через (сут):			
	клинкер	порфирит		1	3	7	28
				образцы-кубики 2x2x2 см состава 1:0			
1	100	-	2,40	39,5	44,1	45,0	55,0
2	90	10	2,40	26,2	37,0	39,0	44,5
3	85	15	2,40	29,1	34,1	36,0	43,0
4	80	20	2,40	26,2	28,5	35,8	42,5
5	75	25	2,40	25,4	28,0	36,0	38,0
№ п/п	Сравнительная оценка показателей прочности стандартных образцов 4x4x16 см состава 1:3 при изг./сж. (МПа), через (сут):						

	Наименование и количество добавки (масс.%)		В/Ц	Сроки схватывания, d-мин		Предел прочности при сж., МПа		
				начало	конец	3сут	7сут	28 сут
1	-	-	0,42	4-00	5-35			
2	порфирит	20	0,42	3-50	5-30	<u>4,9</u> 25,2	<u>5,8</u> 40,5	<u>6,9</u> 42,6

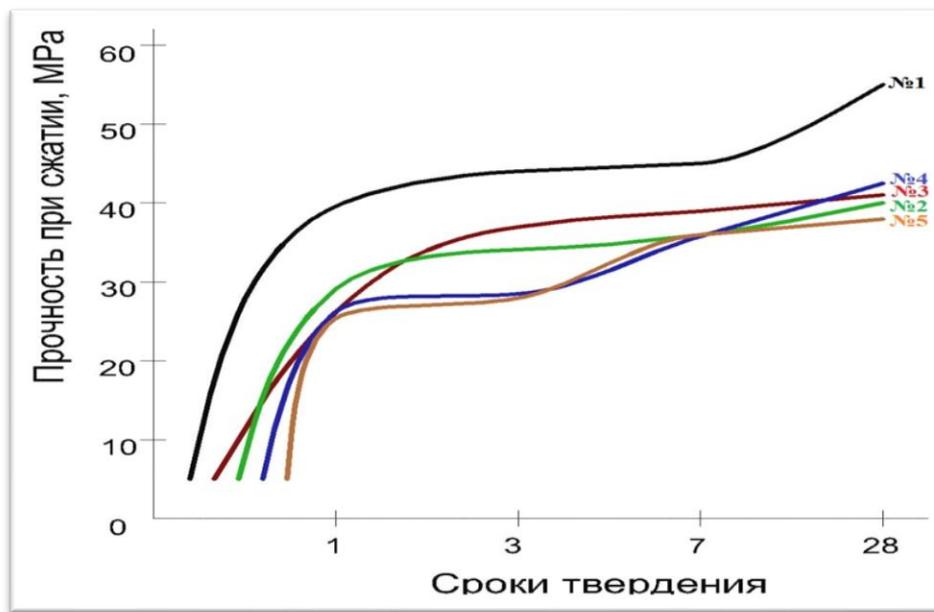


Рисунок 2. Кинетика набора прочности ПЦ в зависимости от содержания добавки порфирита: 1-ПЦ-Д0; 2-ПЦ-Д10; 3-ПЦ-Д15; 4-ПЦ-Д20; 5-ПЦ-Д25.

В зависимости от дозы вводимой добавки спад прочности цементов к 28 сут. составляет от 10,5 МПа до 17,0 МПа. При дозе (10-20)% порфирита прочность исходного ПЦ снижается на (19,0-22,7)%. Увеличение дозы порфирита до 25%, резко снижает прочность до 38,0 МПа, что почти на одну треть ниже прочности ПЦ400-Д0.

ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения соответствия истинной гидравлической активности добавочных цементов, как общестроительных, требованиям ГОСТ 10178, приготовлена технологическая партия цемента путем совместного помола 80% клинкера и 20% порфирита. Из полученного цемента изготовлены стандартные образцы-призмы размером 4x4x16 см состава 1:3 в смеси со стандартным вольским песком по методике ГОСТ 310-91. Испытания образцов показали, что к 7-сут цемент набирает активность 40,5 МПа, что уже соответствует марке ПЦ400-Д20 по ГОСТ 10178, а к 28 сут, когда определяется истинная марка

цементного камня, его показатели имеют марку 400 с достаточным запасом прочности (табл. 3).

Эти результаты подтверждаются также данными рентгенофазового анализа: через 7 и 28 суток твердения добавочного цемента преобладающими гидратными продуктами которых, являются портландит и карбонат кальция. Стабилизируется также состав гидрокарбоалюмината кальция, на фоне дифракционного уровня которого, линии гидросульфоалюминатов гидроалюминатов и кальция на дифрактограмме не фиксируются (рис. 3)

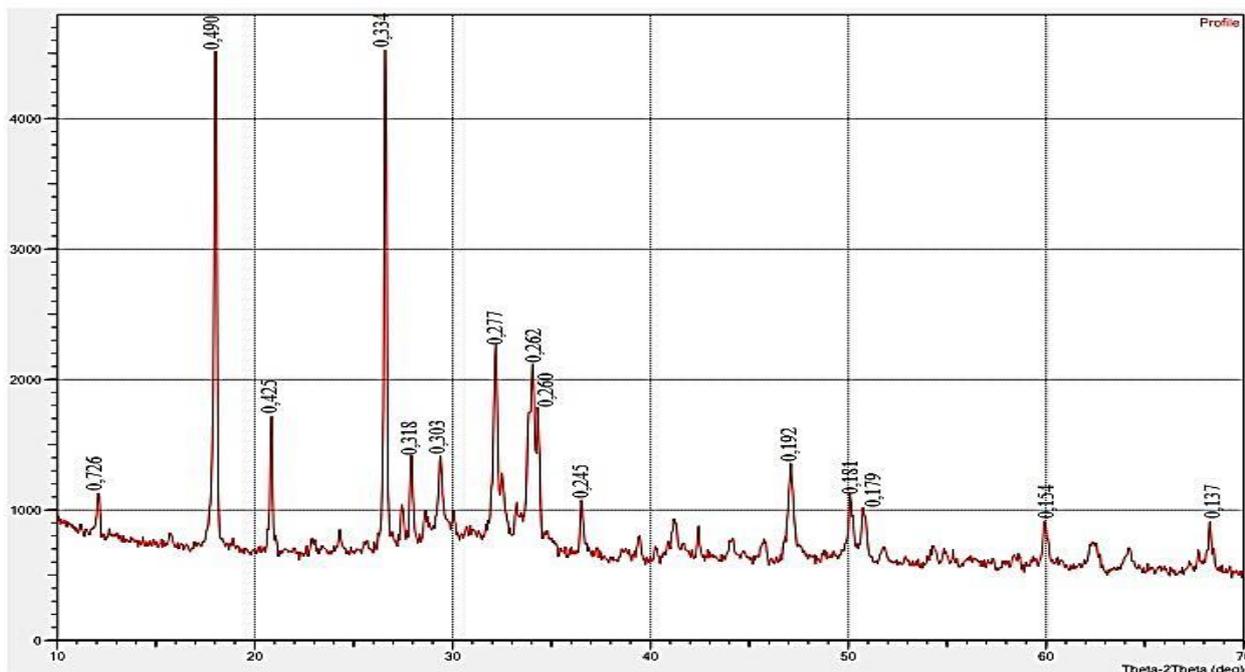


Рисунок 3. Дифрактограммы портландцемента с добавкой 20% порфирита, гидратированного 28 (г) и 90 (д) сут в воде

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определено влияние порфирита на тонкость помола портландцемента. Изучены сроки схватывания портландцементов с добавкой порфирита, теоретически даны представления причин некоторого их ускорения в их присутствии. Оптимизированы составы портландцементов по показателям прочности цементов с добавкой порфирита, на основе которых сделано заключение о том, что для получения общестроительных цементов ПЦ400-Д0 на основе клинкера ИП ООО «Karakalpak sement», содержание добавок не должно превышать 20%.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Авраменко С. Строительный бум в Азии обеспечит стабильный рост рынка цемента / Бетон и железобетон. Строительные материалы, 31мая 2021г. Источник: платформа IndexBox AI.(www.indexbox.ru).
2. Тен А. Производство цемента в Узбекистане выросло на 14,1%. 03.05.2021. URL: <https://kursiv.uz/news/otraslevye-temy/2021-05/proizvodstvo-cementa-v-uzbekistane-vyroslo-na-141>.
3. Joseph S., Bishnoi S., Van Balen K., Cizer Ö. Modeling the Effect of Fineness and Filler in Early-Age Hydration of Tricalcium Silicate // J. Am. Ceram. Soc. 2017. V. 100. № 3.-pp.1178–1194.
4. Wang X.-Y., Luan Y. Modeling of Hydration, Strength Development, and Optimum Combinations of Cement-Slag-Limestone Ternary Concrete // Int. J. Concrete Struct. Mater. 2018. V. 12. № 2.-pp. 12.
5. Ley-Hernandez A.M., Lapeyre J., Cook R., Kumar A., Feys D. Elucidating the Effect of Water-To-Cement Ratio on the Hydration Mechanisms of Cement // ACS Omega. 2018. V. 3. № 5.-pp. 5092–5105.
6. Biernacki J.J., Bullard J.W., Sant G., Brown K., Glasser F., Jones S., Ley T., Livingston R., Nicoleau L., Olek J., Sanchez F., Shahsavari R., Stutzman P.E., Sobolev K., Prater T. Cements in the 21st Century: Challenges, perspectives, and opportunities // J. Am. Ceram. Soc. 2017. V. 100. № 7.-pp. 2746–2773.
7. Dove P.M., Han N., De Yoreo J.J. Mechanisms of Classical Crystal Growth Theory Explain Quartz and Silicate Dissolution Behavior // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2005. V. 102. № 25. -pp. 15357–15362.
8. Пименов С.И., Ибрагимов Р.А. Влияние минералогического состава цемента при его активации на физико-технические свойства тяжелого бетона // Строительные материалы. 2017. № 8. - С. 64–67.
9. Matalkah F., Soroushian P. Carbon Dioxide Integration into Alkali Aluminosilicate Cement Particles for Achievement of Improved Properties // J. Cleaner Prod. 2018. V. 196. -pp. 1478–1485.
10. Yang J.-M., Shi C.-J., Chang Y., Yang N. Hydration and Hardening Characteristics of Magnesium Potassium Phosphate Cement Paste Containing Composite Retarders // J. Build. Mater. 2013. V. 16. № 1.-pp. 43–49.
11. Zhu Q.-H., Zhang L.-Z., Min X.-M., Yu Y.-X., Zhao X.-F., Li J.-H. Comb-Typed Polycarboxylate Superplasticizer Equiped with Hyperbranched Polyamide Teeth // Colloids Surf., A. 2018. V. 553. -pp. 272–277.
12. Федюк Р. С., Мочалов А. В., Битуев А. В., Заяханов М. Е. Особенности структурообразования композиционных материалов на основе цемента,

- известняка и кислых зол //Неорганические материалы. 2019. Т. 55э № 10. - С. 1141-1148.
- 13.Лесовик В.С., Чулкова И.Л. Управление структурообразованием строительных композитов: монография. -Омск: СибАДИ. 2011. - 459 с.
14. Лесовик В.С., Федюк Р.С. Повышение непроницаемости фибробетонов на композиционном вяжущем: монография. - Белгород: БГТУ.2016. - 164 с.
15. Ольгинский А.Г. Пылеватые минеральные добавки к цементным бетонам //Строительные материалы и конструкции. 1990. №3. - С.18.
16. Меры по минимизации засоленности сельскохозяйственных земель при условиях высоких грунтовых вод. Руководство //Разработано JIRCAS. JIRCAS (Япония), Минселводхоз РУз, Советом Фермеров РУз. 2013.–С. 1-2.