

Р. Р. Сагдиев, Н. С. Шелихов, Р. З. Рахимов,
О. В. Стоянов

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ И ДОБАВОК НА СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО КАРБОНАТНО-ГЛИНИСТОГО ВЯЖУЩЕГО

Ключевые слова: романцемент, композиционное бесклинкерное вяжущее, пластификаторы, ускорители твердения.

Разработан состав композиционного бесклинкерного гидравлического вяжущего на основе карбонатно-глинистого сырья. Повышение прочности физико-механических показателей достигается за счет введения комплексной добавки, состоящей из пластификатора и ускорителя твердения. Получена математическая модель прочности романцемента в зависимости от режима обжига, времени выдержки. Приведены математические зависимости прочности и нормальной плотности композиционного бесклинкерного вяжущего в зависимости от вида и количества добавок пластификаторов и ускорителей твердения.

Keywords: romantsement, composite binder no clinker, plasticizers, curing accelerators.

The composition of the composite no clinker hydraulic binder based on carbonate-clay materials. Improving the strength of physical and mechanical properties is achieved by introducing the complex additive consisting of a plasticizer and a hardening accelerator. The mathematical model of strength romantsementa depending on the mode of firing, holding time. The mathematical dependence of the strength and composition of normal density besklinkernogo binder depending on the type and amount of additives and plasticizers, curing accelerators.

Введение

Перспектива развития строительной отрасли предполагает значительное увеличения производства цемента. Современная технология производства портландцемента имеет, в основном связанные с высокой температурой обжига недостатки: выбросы побочных загрязняющих продуктов в окружающую среду, большие производственные и энергетические затраты, высокая металлоемкость предприятий, высокие требования к качеству состава карбонатно-глинистого сырья (ограничивается содержание MgO до 5%). Одна из возможных альтернатив портландцементу – это композиционные бесклинкерные гидравлические вяжущие на основе романцемента, состоящих из карбонатных (в том числе доломитизированных, с содержанием MgCO₃ до 20%) и алюмосиликатных пород. Промышленное производство вяжущих перспективно в масштабах промышленного производства, т.к. при производстве используется природное сырье широко распространенные во всем мире: известняки, мергели, глины, мировые запасы которых практически неисчерпаемы на обозримую перспективу, несмотря на присутствие нежелательных примесей – оксидов MgO. Данные вяжущие получают путем обжига сырья «не до спекания» при температуре 800 – 1000 °С, в результате обожженный материал способен к гидравлическому твердению, отличается низкими энергозатратами при производстве и лучшими экологическими показателями по сравнению с цементными материалами. [1-3]

Экспериментальная часть

При выполнении исследований были использованы следующие материалы:

- глина Кошкаковского месторождения р. Татарстан

- доломит Матюшинского месторождения р.

Татарстан

- пластификаторы: Melment F10, Melflux 1641, Melflux 5581

- ускорители твердения: Формиат кальция, Хлорид кальция, Сульфат магния обезвоженный.

Химический состав глины (мас. %): SiO₂ – 68,47; Al₂O₃ – 13,17; Fe₂O₃ – 5,76; CaO – 1,65; MgO – 1,91; K₂O – 1,67; TiO₂ – 0,78; SO₃ – 0,06; Na₂O – 0,37; P₂O₅ – 0,13; MnO – 0,1; потери при прокаливании – 5,51.

Минеральный состав глины (мас. %): смектит – 44; Слюда – 4; Кварц 36; Плагиоклаз - 6; Калиевый полевой шпат – 5; Каолинит + хлорит 2.

Химический состав доломита (мас. %): SiO₂ – 3,25; Al₂O₃ – 0,84; Fe₂O₃ – 0,16; CaO – 29,38; MgO – 20,48; K₂O – 0,01; TiO₂ – 0,04; SO₃ – 0,05; Na₂O – 0,01; P₂O₅ – 0,02; MnO – 0,05; потери при прокаливании – 45,25.

Минеральный состав доломита (мас. %): Кварц – 1; Доломит – 99.

Базовое вяжущее (романцемент) готовилось следующим образом:

1. Расчет сырьевой шихты производился по коэффициенту насыщения для портландцемента, с изменением коэффициента при SiO₂ с 2,8 на 1,87 (т.к. C₃S не образуется, SiO₂ связывает меньшее количество CaO) [4]. Коэффициент насыщения принимает вид:

$$KH = \frac{CaO - (1,87 \cdot SiO_2 + 0,25 \cdot Fe_2O_3 + 0,78 \cdot TiO_2)}{1,47 \cdot SiO_2} \quad (1)$$

Шихта для получения романцемента и гидравлической извести была выбрана 2-х компонентная (глинистая и карбонатная породы), поскольку в этом случае возможно составление искусственной сырьевой шихты с различным содержанием свободного CaO. Получение бесклинкерного вяжущего осуществлялось следующим образом:

2. по формуле (1) с КН в диапазоне 0,6-1 рассчитывалось соотношение между глиной и доломитом в м.ч.;

3. производился совместный помол компонентов в пружинном диспергаторе до удельной поверхности 300 м²/кг;

4. обжиг шихты при температуре от 750 – 950 °С (обязательное условие вентилирование внутреннего пространства печи во время обжига для удаления СО₂), время выдержки до 240 мин;

5. быстрое охлаждение романцемента на воздухе.

Предел прочности при сжатии композиционного бесклинкерного вяжущего определялись для образцов, твердевших 28 суток в нормальных условиях. Испытания основных свойств композиционного бесклинкерного вяжущего осуществлялось по ГОСТ 30744

Результаты исследований

В результате проведенных исследований было установлено, что композиционное вяжущее состава (мас. %): романцемент 100%; пластификатор Melflux 1641 – 2,5; хлорид кальция – 4; сульфат магния – 4; будет обладать наибольшей прочностью.

В таблице 1 и на рисунках 1–4 приведены результаты исследований режима обжига романцемента, влияния добавок пластификаторов Melment F10, Melflux 1641, Melflux 5581; добавок ускорителей: хлорид кальция, формиат кальция, сульфат магния на предел прочности при сжатии и нормальную густоту теста.

С целью оптимизации режима обжига был проведен эксперимент методом ротатабельного композиционного центрального планирования (РКЦП).

Получена следующая математическая модель, описывающие влияние КН (x₁), температуры (x₂), времени обжига (x₃) на прочность романцемента (y), в 28 сут. возрасте:

$$y = 5,3905 + 0,6504x_1 + 0,7487x_2 + 5,5362x_3 + 0,0054x_1x_3 + 0,0127x_2x_3 - 0,0150x_1x_1 - 0,0267x_2x_2 - 0,6930x_3x_3$$

Анализ полученного уравнения регрессии и построенных с их использованием зависимостей, представленных на рис. 1, показывает следующее. С увеличением температуры и продолжительности выдержки прочность вяжущего возрастает (большее увеличение продолжительности выдержки экономически нецелесообразно, а повышении температуры неизбежно приведет к образованию пережога MgO, что недопустимо), оптимальное значение КН 0,8. Для дальнейшего исследования, был выбран романцемент со следующими параметрами обжига: температура 900 °С, выдержка 240 мин.

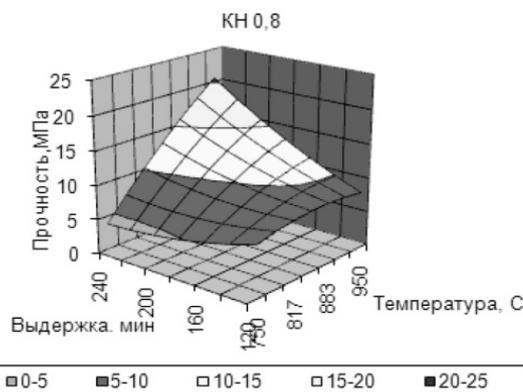


Рис. 1 - Влияние температуры и времени обжига на прочность романцемента

Таблица 1 - Влияние вида и количества добавок пластификаторов и ускорителей твердения на нормальную густоту и прочность при сжатии композиционного бесклинкерного вяжущего

№ состава	Вид добавки	Количество добавки, %	НГ, %	Рсж, МПа
Контр	-	0	67	178
1	Хлорид кальция	2	67	183
2	Хлорид кальция	4	67	212
3	Формиат кальция	2	63	179
4	Формиат кальция	4	58	228
5	Сульфат магния	2	57	177
6	Сульфат магния	4	57	191
7	Melment F10	1	62	181
8	Melment F10	2	58	215
9	Melment F10	3	55	210
10	Melflux 1641	1	58	212
11	Melflux 1641	2	47	238
12	Melflux 1641	3	42	231
13	Melflux 5581	1	62	192
14	Melflux 5581	2	57	230
15	Melflux 5581	3	52	226

В таблице 2 приведены уравнения регрессии, характеризующие приведенные на рисунках 2-4 зависимости основных свойств композиционного бесклинкерного вяжущего с добавками пластификаторов и ускорителей твердения.

Таблица 2 уравнения регрессии композиционно-бесклинкерного вяжущего с добавками пластификаторами и ускорителями твердения

Вид добавки	Свойства	Уравнение
Хлорид кальция	Предел прочности при сжатии	$y = 2,8125x^2 - 2,7083x + 177,5$
Формиат кальция	Предел прочности при сжатии	$y = 5,9521x^2 - 11,121x + 177,5$
Сульфат магния	Предел прочности при сжатии	$y = 1,8229x^2 - 3,8542x + 177,5$
Melment F10	Нормальная густота	$y = 0,4167x^2 - 5,0833x + 66,583$
	Предел прочности при сжатии	$y = -11,204x^3 + 48,271x^2 - 33,142x + 177,5$
Melflux 1641	Нормальная густота	$y = 0,8333x^2 - 11,167x + 67,167$
	Предел прочности при сжатии	$y = -10,125x^2 + 49,058x + 176,31$
Melflux 5581	Нормальная густота	$y = -5x + 66,667$
	Предел прочности при сжатии	$y = -11,167x^3 + 45,583x^2 - 20,25x + 177,5$

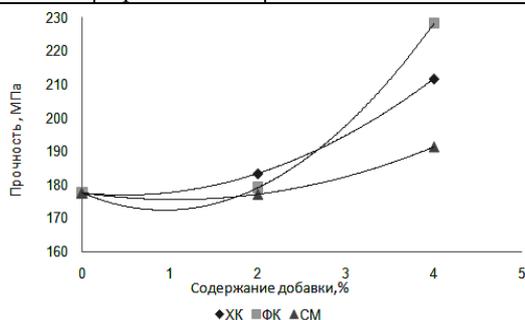


Рис. 2 - Зависимость прочности композиционного бесклинкерного вяжущего, от вида и концентрации ускорителей твердения

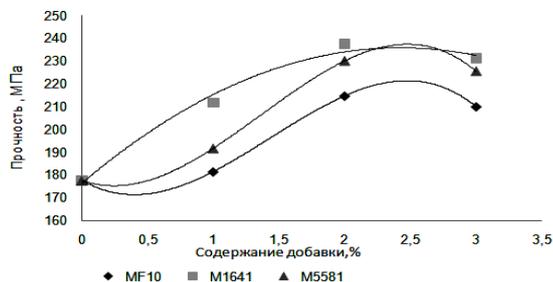


Рис. 3 - Зависимость прочности композиционного бесклинкерного вяжущего, от вида и количества пластификаторов

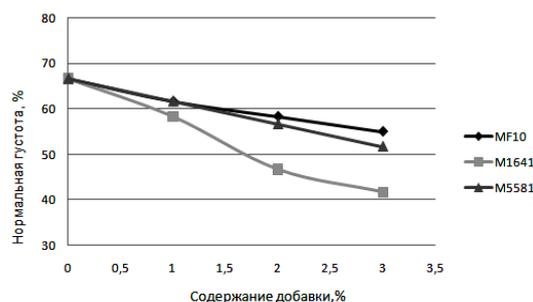


Рис. 4 - Изменение нормальной густоты композиционного бесклинкерного вяжущего в зависимости от вида и количества пластификаторов

Заключение

Проведенные исследования позволяют сделать следующий вывод. Получена зависимость прочности романцемента от состава исходной шихты, температуры и времени обжига романцемента на основе доломитизированного карбонатного сырья. Введение в романцемент комплексной добавки состоящей из (мас. %): суперпластификатора Melflux 1641-2,5; Хлорид кальция – 4; Сульфат магния – 4; обеспечивает получение композиционных бесклинкерных вяжущих с пределом прочности при сжатии до 25 МПа.

Литература

1. Коляда С.В. Перспектива развития производства строительных материалов в России до 2020 г.. Материалы IV Всерос. семинара с межд. участием «Повышение эффективности производства и применения гипсовых материалов и изделий». М.: Алвиан, 2008, с. 7-15.
2. Hughesa D.C., Sugdena D.B., Jaglina D., Muchab D. «Calcination of Roman cement: A pilot study using cementstones from Whitby». Construction and Building Materials, 22 (2008), 1446 – 1455.
3. Hughesa D.C., Jaglina D., Kozłowski R., Muchab D. «Roman cements - belite cements calcined at low temperature». Cement and Concrete Research, 39 (2009), 77-89.
4. Волженский А.В., Буров Ю.С. и др. Минеральные вяжущие вещества. М.: Стройиздат, 1979, 476 с.