

УДК 666.944.1

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АРГИЛЛИТОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ СМЕШАННЫХ ЦЕМЕНТОВ

Коновалов В.М., Гликин Д.М., Соломатова С.С.

*ГОУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова», Белгород, Россия, e-mail: konovalov52@mail.ru; glikin.08@mail.ru*

Ограниченное распространение природных пуццолановых добавок ставит вопрос о необходимости изучения местного сырья, проявляющего гидравлические свойства, и разработке способов повышения его активности. Проведен анализ минеральных добавок по: химическому и фазовому составу; активности, по поглощению извести из насыщенного известкового раствора; изменению активности, физических и химических свойств, при повышении температуры; прочности вяжущих веществ в малых образцах. Выявлены особенности, затрудняющие использование трепела в качестве добавки к портландцементу в больших количествах, обусловленные развитой удельной поверхностью и малой плотностью. В значительном количестве сократить долю присутствия клинкера в портландцементе, сохраняя качество цемента и темп набора прочности, способны аргиллиты, обладающие средней и малой активностью. Установлен положительный эффект термической обработки серого аргиллита при температуре 600 °С, повышающий гидравлическую активность смешанного цемента.

Ключевые слова: смешанные цементы, минеральные добавки, термическая обработка, гидравлическая активность.

## USE OF ARGILLITES IN PRODUCTION OF BLENDED CEMENTS

Konovalov V.M., Glikin D.M., Solomatova S.S.

*Belgorod State Technological University n.a. V.G. Shukhov, Belgorod, Russia, e-mail: konovalov52@mail.ru; glikin.08@mail.ru*

Restricted distribution of natural pozzolanic additives raises the question of the necessity of studying the local raw materials exhibiting hydraulic properties and the development of ways to improve its activity. The analysis of the mineral supplements was conducted according to: chemical and phase composition; activity by the absorption of saturated lime mortar; change in activity, physical and chemical properties at elevated temperatures; strength binders in small samples. The detected features make it difficult to use tripoli as an additive to portland cement in large quantities due to the developed surface area and low density. Argillites that have medium and low activity are able to reduce significantly the share of clinker in portland cement, while maintaining the quality and pace of cement curing. The positive effect of the heat treatment of gray argillite at 600 °C was established, increasing the hydraulic activity of the mixed cement.

Keywords: mixed cements, mineral supplements, heat treatment, hydraulic activity.

Производство портландцемента включает ряд довольно энергоемких процессов, в связи с этим актуальны попытки оптимизации процессов обжига сырья и помола материала [1, 6]. Однако в настоящее время возможности здесь почти исчерпаны. В последние годы принимаются меры по увеличению доли присутствия на рынке цементов с пониженным содержанием клинкера, в состав которых включаются также другие компоненты. В качестве таких компонентов в состав цементов вводятся активные минеральные добавки природного и искусственного происхождения [4, 5, 7]. Вследствие ограниченного распространения природных добавок-пуццоланов представляет практический интерес возможность использования местного сырья, проявляющего гидравлические свойства и разработка способов повышения его активности.

Замена части цемента минеральной добавкой способствует более рациональному потреблению природных ресурсов, а также снижает затраты на производство продукции, при сохранении высокой гидравлической активности цемента.

Минеральные добавки отличаются друг от друга структурой, химико-минералогическим составом и активностью, т.е. способностью в присутствии воды вступать в химическую реакцию с гидроксидом кальция при обычных температурах, образуя соединения, обладающие вяжущими свойствами.

**Цель настоящего исследования** – выявить возможность использования малоактивного природного и искусственного сырья в составе композиционных вяжущих, и зависимость между способностью минеральной добавки связываться с оксидом кальция и приростом механической прочности в цементных образцах. Оценить влияние относительно невысокого термического воздействия (600 °С) на активность и гидравлические свойства минеральной добавки в составе портландцемента.

**Материалы и методы исследования.** Изучение свойств минеральных добавок проводилось с использованием химического, рентгенофазового, дифференциально-термического методов анализа, ускоренного метода поглощения извести из насыщенного известкового раствора и определение прочности вяжущих в малых образцах из цементного теста.

В работе исследовалось 4 вида минеральных добавок, сведения о химическом составе которых представлены в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав минеральных добавок

Материал	ППП	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Трепел	6,94	75,95	7,80	5,02	0,92	1,12	0,09	1,32	0,24	0,48	0,02
Аргиллит коричневый	4,24	66,10	13,21	6,46	1,65	3,03	0,05	0,86	3,29	0,68	0,09
Аргиллит серый	4,06	56,32	14,33	8,30	6,57	4,74	0,30	1,43	2,47	0,91	0,14
Кислая зола-унос	2,70	59,74	27,35	5,16	1,64	0,57	0,04	0,62	0,40	1,15	0,01

**Результаты исследования и их обсуждение.** Фазовый состав исследуемых добавок определяли рентгенофазовым анализом с использованием программы Crystallographica Search-Match, дифрактограммы приведены на рис. 1.

Трепел представляет собой природную минеральную добавку осадочного происхождения, следующего минералогического состава: β-кварц, аморфный кремнезем и калиевый полевой шпат.

Аргиллит коричневый и аргиллит серый, в связи со схожим химическим составом, имеют близкую по строению структуру, представленную:  $\beta$ -кварцем, натриевым полевым шпатом (альбитом), кальциевым полевым шпатом (анортитом) и каолинитом.

Основные фазы кислой золы-уноса, являющейся минеральной добавкой искусственного происхождения, представлены:  $\beta$ -кварцем, муллитом и аморфной фазой изображенной линией гало на углах  $2\theta=7-32^\circ$ .

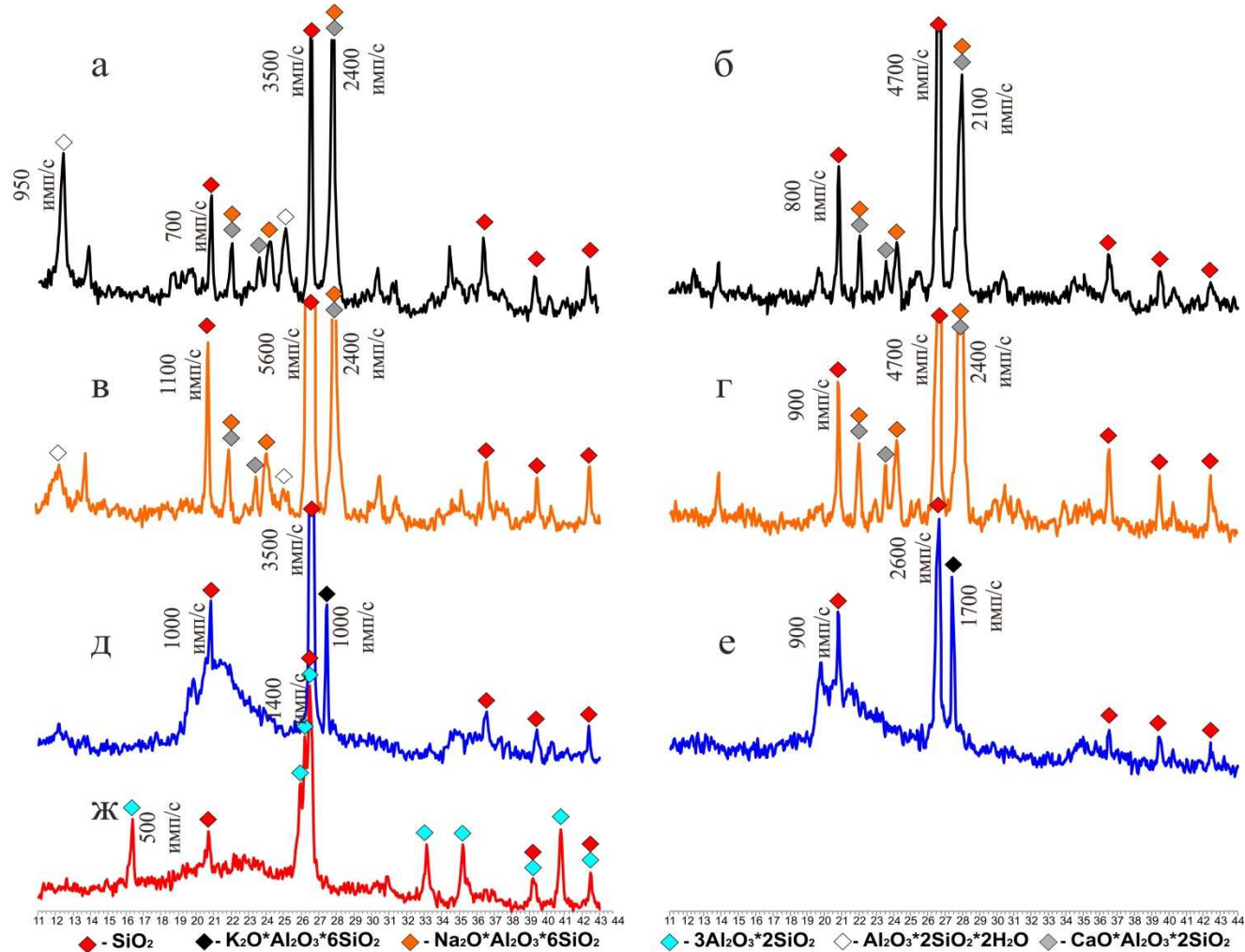


Рис. 1. Рентгенограммы исследуемых минеральных добавок: а) аргиллит серый; б) аргиллит серый обожженный при  $600^\circ\text{C}$ ; в) аргиллит коричневый; г) аргиллит коричневый обожженный при  $600^\circ\text{C}$ ; д) трепел; е) трепел обожженный при  $600^\circ\text{C}$ ; ж) кислая зола-унос

Наличие в составе минеральных добавок глинистых компонентов предполагает возможность повышения их активности путем термической обработки и образования активной аморфной фазы (метакаолинита). Метакаолин представляет собой продукт термической обработки мономинеральных каолинитовых глин ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) в диапазоне  $650-800^\circ\text{C}$  [2].

Дифференциальный термический анализ данных минеральных добавок показал, что при  $t \approx 550^\circ\text{C}$  протекает интенсивное разложение глинистых компонентов. Было решено

проводить обжиг добавок при температуре 600 °С. На дифрактограммах обожженных материалов (рис. 1) видно отсутствие характеристических пиков каолинита, что свидетельствует о полном его разложении.

При данной температуре сохраняется основная первоначальная кристаллическая структура минеральных добавок, отличающаяся от исходных материалов изменением интенсивности основных характеристических пиков  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$ ,  $\text{Ca}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$ .

Активность минеральных добавок определялась ускоренным методом поглощения извести из известкового раствора с концентрацией  $\text{CaO}$  1,2 г/л. По результатам проведения испытания установлено, что все исследуемые добавки являются высокоактивными, т.к. за период проведения испытания поглотили весь  $\text{CaO}$  из раствора (рис. 2). На промежуточных стадиях наблюдается определенная разница по показателям активности у разных минеральных добавок.

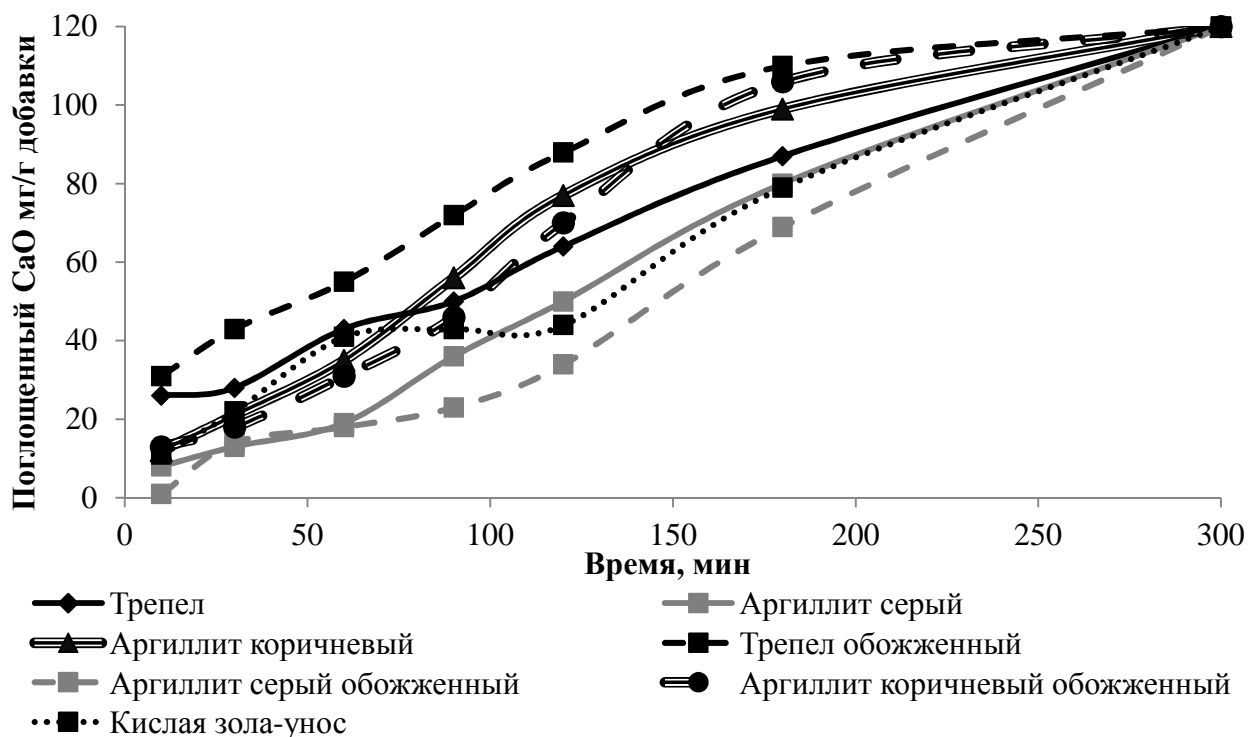


Рис. 2. Кинетика поглощения извести добавками из насыщенного раствора

Трещепел, обожженный при температуре 600 °С, показывает лучшую скорость поглощения  $\text{CaO}$  из известкового раствора на всех этапах проведения испытания. Данный эффект обусловлен наличием в составе трещепела аморфного кремнезема, и предположительно повышающейся активности за счет разложения природных гидратов, и удаления воды, связанной с кремнеземом в макро- и микрокапиллярах, осуществляемой только при высоких температурах.

Показатель активности аргиллита коричневого, как обожженного, так и обычного, незначительно отличается друг от друга и уступает только обожженному трещепелу.

Влияние химико-минералогического состава сильно отражается на активности исследуемых минеральных добавок. Аргиллит серый, характеризуемый самым низким содержанием в своем составе  $\text{SiO}_2$  (56 %) и присутствием значительного количества каолинита (18 %, против 10 % у аргиллита коричневого), обладает весьма низкой скоростью поглощения  $\text{CaO}$  из раствора. Даже термическая обработка при температуре 600 °С, в результате которой разрушается первоначальная кристаллическая структура каолинита и образуется аморфная фаза (метакаолинит), не способствует повышению активности аргиллита серого, и даже, наоборот, наблюдается снижение его активности.

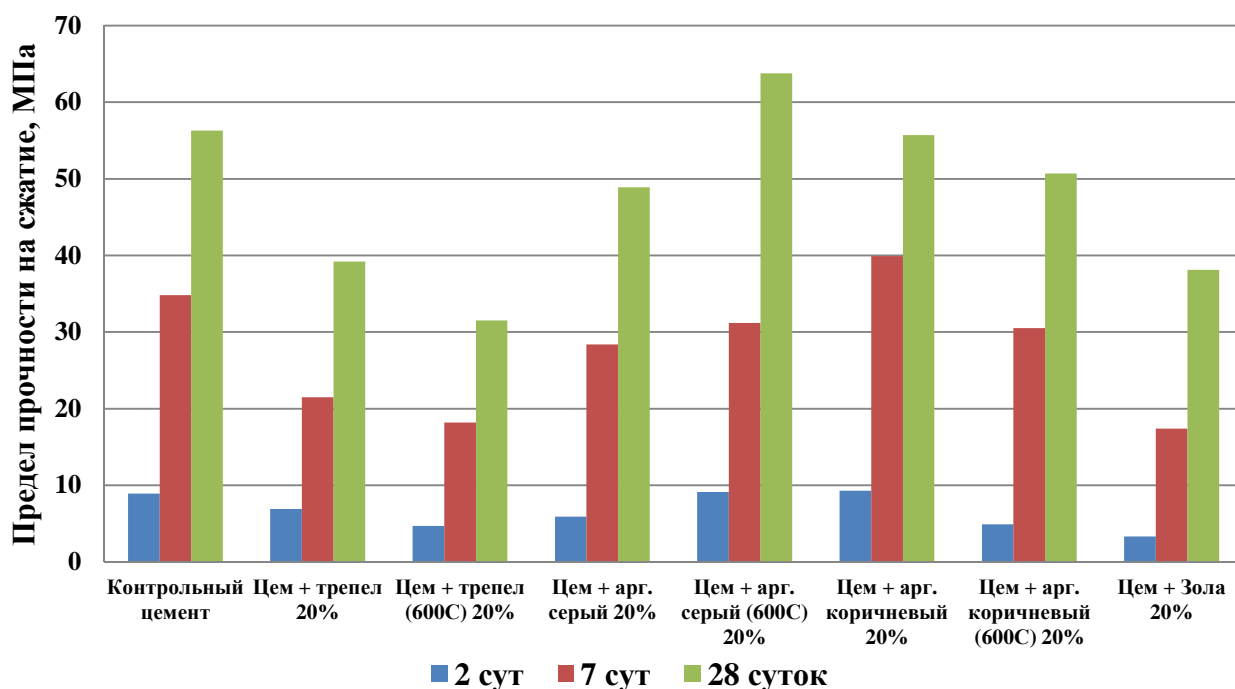
Кислая зола-унос характеризуется высокой скоростью поглощения  $\text{CaO}$  в первый час проведения испытания и последующим резким спадом скорости набора активности. Данный эффект можно объяснить наличием в составе золы-уноса двух составляющих: активной (аморфной фазы) и пассивной (муллит, кремнезем). Быстрое поглощение  $\text{CaO}$  в первый час проведения испытания объяснимо влиянием аморфной фазы, а последующий спад скорости набора активности присутствием мало реакционноспособных муллита и кремнезема. В результате при завершении испытания активность золы выравнивается с активностью серого аргиллита.

Таким образом, на основании известного химического состава, рентгенофазового анализа и данных, полученных в результате определения активности минеральных добавок ускоренным методом, чем больше в составе минеральной добавки общего количества  $\text{SiO}_2$  и меньше кристаллического кремнезема, находящегося в свободном состоянии, не связанного с другими минералами, тем выше активность минеральной добавки.

Механические испытания гидравлической активности цементов проводились по методике [3] в малых образцах (размером 1,41×1,41 см) из цементного теста нормальной густоты с В/Ц = 0,28. Для цементов с добавками трепела для достижения нормальной густоты цементного теста В/Ц увеличено до 0,5, для цемента с добавкой золы В/Ц увеличено до 0,3.

Полученные данные о влиянии минеральных добавок на прочность портландцемента, при замене ими 20 масс. % цемента (рис. 3), показали, что поведение гидравлической активности цементов не может быть предсказано только лишь на основании способности материала, при погружении его в насыщенный раствор гидроксида кальция быстро связывать большие ее количества. Это подтверждает существование некоторых противоречий между способностью минеральной добавки быстро взаимодействовать с большим количеством  $\text{CaO}$  в насыщенном растворе извести и наборе высокой механической прочности в растворе или бетоне [8].

Так введение аргиллита серого, обожженного при температуре 600 °С, имеющего самую низкую скорость поглощения СаО из насыщенного раствора гидроксида кальция, приводит к достижению наибольшей механической прочности портландцемента.



*Рис. 3. Гидравлическая активность цементных образцов содержащих 20 % минеральной добавки*

На гидравлическую активность портландцемента большое влияние оказывает структура вводимой минеральной добавки. Так, микропористая структура трепела, обладающая высокой удельной поверхностью и вследствие этого низкой плотностью, колеблющейся в пределах 1,8 – 2,4 г/см<sup>3</sup>, ведет к уменьшению плотности портландцемента с увеличением содержания в нем минеральной добавки. Очень развитая удельная поверхность трепела требует для ее смачивания значительного объема воды, что является существенным недостатком. Для получения цементного теста нормальной густоты необходимо вводить воду в увеличенном количестве, что сильно снижает гидравлическую активность цемента.

На этом основании результаты испытаний гидравлической активности цементов в малых образцах, содержащих в больших количествах такие минеральные добавки, как трепел и зола-унос, обладающие развитой удельной поверхностью и высокой водопотребностью, затруднительно сравнивать с другими цементами. Введение данных минеральных добавок в количестве 20 % значительно увеличивает объем получаемого цемента.

Сравнивая прочностные характеристики контрольного цемента с цементами, содержащими в своем составе аргиллит коричневый и аргиллит серый, можно заключить, что данные минеральные добавки оказывают положительное влияние на гидравлическую

активность цемента. Лучшими показателями обладают цемент с природным аргиллитом коричневым и цемент с аргиллитом серым термомодифицированным при температуре 600 °С.

Таким образом, влияние минеральной добавки на механическую прочность цементных образцов в значительной степени зависит от химико-минералогических и структурных особенностей добавки, фракционного состава, способности распределяясь в составе портландцемента образовывать каркас, способствующий нарастанию прочности.

**Заключение.** Термическая обработка минеральных добавок, при температуре 600 °С, оказывает как положительное, так и отрицательное воздействие на гидравлическую активность смешанных цементов и активность добавки в насыщенном известковом растворе. Содержание в минеральной добавке компонентов, способных при термической обработке претерпевать структурные изменения, ведущие к образованию активного соединения, способствует повышению механической прочности цементных образцов. Однако, если содержание в минеральной добавке такого компонента не велико, то обжиг добавки не оказывает положительного результата в приросте гидравлической активности цемента.

Активность минеральной добавки и ее влияние на механическую прочность в составе портландцемента необходимо рассматривать и оценивать по отдельности, т.к. значения этих показателей могут быть противоречивы. Обжиг добавок, имеющих низкую активность по поглощению СаО из известкового раствора, повышает гидравлическую активность цемента. И наоборот, минеральные добавки, обладающие высокой степенью взаимодействия с СаО, после обжига снижают механическую прочность цементных образцов.

Основываясь на вышеприведенные выводы и результаты сравнительного анализа гидравлической активности цементов, перспективными минеральными добавками, способными в значительном количестве сократить долю клинкера в составе портландцемента без снижения механической прочности, являются аргиллиты. Аргиллит коричневым, в составе которого отмечается низкое содержание глинистой составляющей и повышенное содержание кремнезема, не требует дополнительной активации и показывает хорошие результаты, особенно в ранние сроки твердения. Активация аргиллита серого предпочтительна, т.к. термическая обработка при температуре 600 °С позволяет вовлечь в процесс взаимодействия с гидратом окиси кальция дополнительное количество активного кремнезема и растворимого глинозема, что повышает гидравлическую активность смешанных цементов при сохранении скорости набора прочности.

*Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № НК-14-41-08031 р\_офи\_м.*

## Список литературы

1. Борисов И.Н. Особенности процессов минералообразования при обжиге цементного клинкера с использованием медеплавильного шлака // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2008. – № 2. – С. 11-13.
2. Брыков А.С. Метакаолин // Цемент и его применение. – 2012. – № 4. – С. 36-40.
3. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Практикум по химической технологии вяжущих материалов. – М.: Высш. школа, 1973. – 504 с.
4. Волженский А.В. и др. Минеральные вяжущие вещества: учебник для вузов / А.В. Волженский, Ю.С. Буров, В.С. Колокольников. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Стройиздат, 1979. – 476 с.
5. Гергичны З. Зола-унос как компонент цемента // Цемент и его применение. – 2014. – № 4. – С. 24-32.
6. Коновалов В.М., Бандурин А.А., Гончаров А.А., Гелич В.А. Получение высококачественного цемента класса СЕМ III// Научные чтения и инновации (XXI научные чтения): сб. докладов. Ч 1. – Белгород, 2014. – С. 136-139.
7. Кокубу М. Зола и зольные цементы // Пятый международный конгресс по химии цемента, 1973. – С. 405-415.
8. Мальквори Дж. Пуццолановый портландцемент // Четвертый международный конгресс по химии цемента, 1964. – С. 576-585.

### Рецензенты:

Евтушенко Е.И., д.т.н., профессор, проректор по научной работе, зав. кафедрой «Технологии стекла и керамики», Институт строительного материаловедения и техносферной безопасности, ГОУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», г. Белгород.

Трубаев П.А., д.т.н., профессор кафедры «Энергетики теплотехнологии», Энергетический институт, ГОУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», г. Белгород.