

**РАЗРАБОТКА НАПОЛНЕННЫХ ЦЕМЕНТНЫХ СИСТЕМ ЩЕЛОЧНОЙ
АКТИВАЦИИ**

**Саламанова М.Ш.,^{1,2}
Муртазаев С-А.Ю.,^{1,2}
Мовсулов М.М.**

¹ГГНТУ имени академика М.Д. Миллионщикова, г. Грозный, Россия

²КНИИ им. Х.И. Ибрагимова РАН, г. Грозный, Россия

В работе раскрываются вопросы, связанные с теоретическими основами формирования структуры и прочности цементного камня на основе щелочного активатора. Результаты исследований, на наш взгляд, безусловно, представляют практическую значимость для строительной отрасли, так как предлагаемые рецептуры бесклинкерных цементов способны заменить дорогой и энергоемкий портландцемент, позволяя создавать прочные и долговечные бетонные и железобетонные конструкции.

Ключевые слова: портландцементный клинкер, термоактивированный мергель, щелочной раствор, вулканический туф.

В нашей стране на протяжении многих лет до настоящего времени не прекращаются работы по развитию экспериментального и промышленного внедрения бесклинкерной технологии. Использование вторичных сырьевых материалов и некондиционного материала с химическим составом идентичным доменным шлакам черной металлургии позволит расширить область производства строительных композитов щелочного затворения.

В качестве альтернативной замены шлакам черной металлургии, можно использовать горные породы алюмосиликатной и кремнеземистой природы, подвергнутые термообработке при 600 – 750 °С, что позволяет значительно сократить расход топлива и уменьшить выбросы в атмосферу углекислоты при работе вращающихся печей [1 – 6]. Бесклинкерная технология щелочной активации нашла применение при использовании горных пород магматического происхождения, золы–уноса ТЭС, красного шлама, отходов горно-обогатительных комбинатов, к тому по стоимости эти композиты реально сопоставимыми с традиционным бетоном [7, 8]. Использование термоактивированных каолиновых глин, активированных щелочными растворами, способствовало образованию достаточно прочного, термиче- и коррозионностойкого материала с низкой истираемостью [9, 10]. Еще одной разработкой бесклинкерных композитов щелочного затворения является вяжущее, полученное из природных минеральных порошков с большим содержанием окислов железа [11]. Полученные ферросилатные новообразования носят весьма сложный

характер (Ca, Na)–(Fe–O)–(–Si–O–Al–O–), свойства композитов отличаются высокой прочностью и долговечностью.

Анализируя приведенные выше результаты исследований, можно отметить следующие отличительные характеристики бесклинкерных вяжущих щелочного затворения: экологичность, долговечность, высокая коррозионная стойкость и стойкость против действия щелочных и щелочноземельных металлов, так как они становятся неотъемлемой частью цементного щелочного камня.

В данной работе представлены результаты разработок по получению бесклинкерных вяжущих щелочной активации с использованием местного сырьевого ресурса. Многокомпонентные наполненные вяжущие системы щелочного затворения приготавливали с использованием тонкодисперсных порошков из горных пород осадочного и магматического происхождения: кремнистого мергеля Веденского месторождения, барханных песков Шелковского месторождения, вулканического туфа из Кабардино-Балкарской Республики.

Энергодисперсионный микроанализ исследуемых порошков, проведённый с помощью растрового электронного микроскопа Quanta 3D 200 i, показал существенное различие в химическом составе минеральных добавок:

– вулканический туф, %: MgO = 0,20; Al₂O₃ = 13,57; SiO₂ = 73,67; K₂O = 6,00; CaO = 1,79; Fe₂O₃ = 1,52; TiO₂ = 2,85; ппп = 0,40.

– кремнистый мергель: MgO = 1,10; Al₂O₃ = 5,47; SiO₂ = 28,7; Na₂O = 1,09; CaO = 61,53; Fe₂O₃ = 2,12.

– барханные пески, %: MgO = 2,41; Al₂O₃ = 7,81; SiO₂ = 59,54; K₂O = 1,44; CaO = 17,52; Fe₂O₃ = 2,60; Na₂O = 1,35; SO₃ = 0,21; ппп = 7,12.

– клинкерная пыль, %: MgO = 1,49; Al₂O₃ = 4,11; SiO₂ = 16,89; K₂O = 1,57; CaO = 71,64; Fe₂O₃ = 4,30.

– аспирационная пыль, %: MgO = 0,97; Al₂O₃ = 4,68; SiO₂ = 20,31; K₂O = 6,43; CaO = 64,15; Fe₂O₃ = 3,47.

– песчаник, %: ZnO = 0,03; Al₂O₃ = 1,93; SiO₂ = 66,00; K₂O = 0,42; Na₂O = 1,26; CaO = 29,45; Fe₂O₃ = 0,58; TiO₂ = 0,32.

– известняк, %: MgO = 0,72; Al₂O₃ = 1,55; SiO₂ = 5,05; K₂O = 0,60; CaO = 90,14; Fe₂O₃ = 1,40; SO₃ = 0,49; ппп = 0,05.

– кварцевый песок, %: MgO = 6,32; Al₂O₃ = 14,99; SiO₂ = 73,83; K₂O = 1,83; CaO = 0,60; Fe₂O₃ = 0,97; SO₃ = 0,14; TiO₂ = 1,32.

Для приготовления тонкодисперсных порошков из исследуемых горных пород, крупнокусковые из них предварительно измельчали в щековой дробилке, а затем, как и мелкозернистые были подвергнуты тонкому измельчению в лабораторной роликовой мельнице. Через определённые промежутки времени из мельницы отбирались пробы для определения удельной поверхности (при помощи прибора ПСХ-12) и выявления зависимости степени дисперсности порошков от продолжительности измельчения (рисунок 1).

Полученные зависимости удельной поверхности минеральных порошков от продолжительности тонкого помола позволили нам установить, что процесс измельчения довольно трудоемкий и определяется различными факторами.

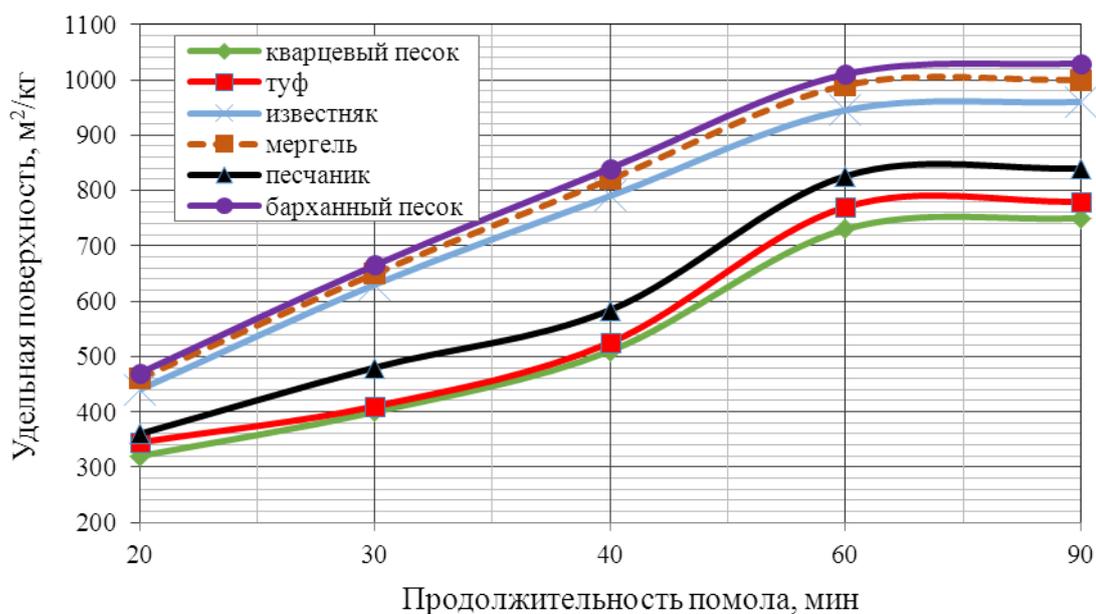


Рис. 1 – График зависимости удельной поверхности минеральных порошков от продолжительности измельчения

Конечно, можно предполагать, что удельная поверхность будет возрастать в линейной пропорциональности с увеличением времени измельчения, но экспериментальные результаты доказывают, что степень дисперсности определяется природой исходных горных пород, если точнее природой породообразующих минералов, составляющих данные породы. Так минеральные порошки с повышенным содержанием в морфологическом составе кварца труднее подвержены помолу, о чем свидетельствуют сравнительно меньшие показатели удельной поверхности кварцевых песков и вулканического туфа. А более мягкие природные минералы, как кальцит, содержащиеся в известняке, песчанике и мергеле легко поддаются измельчению, соответственно удельная поверхность порошков высокая. Барханные пески отличаются довольно высоким содержанием пылевидной фракции в виде глинистых примесей, поэтому мягкая алюмосиликатная составляющая способствует более усиленному повышению дисперсности. Также важно отметить, что увеличение продолжительности помола выше 60 минут не имеет явного смысла, так как 90 минутное измельчение, фактически не привело к росту удельной поверхности, а расход электроэнергии и технологического оборудования, безусловно, присутствует.

Окремненный мергель исследовался в двух видах, до термообработки в естественном виде, и после термоактивации при температуре 700 °С, исследования на растровом электронном микроскопе Quanta 3D 200 i показали следующий оксидный состав % по массе:

– окремненный мергель термообработанный при температуре 700 °С: CO₂ = 31,49; MgO = 0,41; Al₂O₃ = 2,20; SiO₂ = 28,53; Na₂O = 0,58; CaO = 35,92; Fe₂O₃ = 0,86.

Удельная поверхность термоактивированного мергеля практически не изменилась и составила $S_{уд} = 475 - 1050$ м²/кг при продолжительности

измельчения 20 – 90 минут, но химический и морфологический составы заметно изменились, о чем свидетельствуют проведенный микроанализ. Для изучения влияния удельной поверхности минеральных составляющих на сроки схватывания вяжущей связки, были приготовлены образцы цементного теста с использованием исследуемых высокодисперсных порошков, затворенных тем расходом метасиликата натрия, соответствующим его нормальной консистенции. Сроки схватывания цементного теста щелочной затворения определяли на приборе Вика, в таблице 1 приводятся результаты испытаний.

Таблица 1 – Сроки схватывания щелочного цементного теста «минеральный порошок – Na_2SiO_3 »

№	Наименование минерального порошка	Начало / конец, час – мин.		
		Удельная поверхность, $S_{уд}$, $\text{м}^2/\text{кг}$		
		320	520	730
1	Вулканический туф	не нормируется		
2	Окремненный мергель	не нормируется		
3	Термоактивированный мергель 700 °С	<u>00-35</u> 00-46	<u>00-26</u> 00-32	<u>00-22</u> 00-29
4	Барханный песок	не нормируется		
5	Известняк	не нормируется		
6	Песчаник	не нормируется		
7	Кварцевый песок	не нормируется		

Из исследуемых порошков были минеральные порошки, обладающие вяжущей способностью, способные самостоятельно без воздействия катализаторов и температуры схватываться, твердеть и превращаться в камень при нормальных условиях. К ним отнести можно минеральные порошки из термоактивированного при температуре 700 °С мергеля. Анализируя полученные данные в реакционно-активных порошках можно выявить зависимость между показателями удельной поверхности и сроками схватывания. С увеличением удельной поверхности наглядно укорачиваются сроки схватывания, что позволяет нам полагать, что процесс механоактивации способствует раскрытию внутреннего энергетического потенциала на поверхности зерен порошков, что и ускоряет растворимость активных составляющих системы.

Установлена в исследованиях реакционная способность термоактивированного мергеля в комплексе с щелочным раствором, но для подтверждения эффективности используемого технологического приема – термообработки, необходимо провести более глубокие исследования с этим материалом, в таблице 2 приводятся результаты испытаний.

Таблица 2 – Свойства вяжущих систем на мергеле

№	Показатели качества	Термоактивированный мергель 700 °С, $S_{уд} = 526 \text{ м}^2/\text{кг}$		Мергель, $S_{уд} = 526 \text{ м}^2/\text{кг}$	
		вид затворителя			
		Na_2SiO_3	H_2O	Na_2SiO_3	Na_2SiO_3 + Na_2SiF_6
1	Нормальная густота щелочного цементного теста, %	56,5	40,0	52,5	52,0
2	Сроки схватывания, начало/ конец, час-мин.	<u>00-26</u> 00-32	<u>01-37</u> 06-29	схватывание не нормируется	<u>00-55</u> 01-47

Анализируя полученные результаты исследования вяжущих связок «минеральный порошок – затворитель» с использованием окремненного мергеля в различных модификациях и способах затворения, можно констатировать, что термоактивация привела к образованию вяжущего материала, так как даже при добавлении воды происходит схватывание и твердение системы.

Начало схватывания наступает своевременно, но конец затягивается, но в любом случае это доказывает реакционную способность полученного порошка, а сравнить свойства цементного камня получится только после проведения соответствующих испытаний. Не обожженный мергель даже в высокодисперсном состоянии при затворении жидким стеклом не схватывается и не твердеет в нормальных условиях, поэтому для определения его вяжущих свойств был использован ускоритель твердения кремнефтористый натрий Na_2SiF_6 , который использовали в дозировке 6% от массы жидкого натриевого раствора Na_2SiO_3 .

Для получения многокомпонентных вяжущих систем «активный порошок – минеральный порошок – щелочной раствор» использовались все исследуемые минеральные порошки, а для выявления эффективной рецептуры данных связок, необходимо найти оптимальную концентрацию ее компонентов. Содержание добавки минеральных порошков (20 минутный помол) в данных композициях составило 20 %. Для определения активности исследуемых композиций многокомпонентных наполненных связок были приготовлены образцы балочки размером 2x2x10 см, где в качестве активного порошка использовали термоактивированный мергель, в качестве мелкого заполнителя использовался монофракционный Вольский песок с модулем крупности 2,5. Смесь минеральных порошков и заполнителя тщательно перемешивали и затворяли водным раствором жидкого натриевого стекла (силикатный модуль 2,8, плотность 1,42 кг/м³). На вторые сутки после распалубки образцы помещались в течение следующего периода хранения в сушильный шкаф при

температуре 50 °С на 2 часа, так как температура является катализатором твердения и набора прочности цементного камня. На рисунке 2 приводятся результаты испытаний, кинетика набора прочности многокомпонентных систем «активный порошок – минеральный порошок – Na_2SiO_3 ».

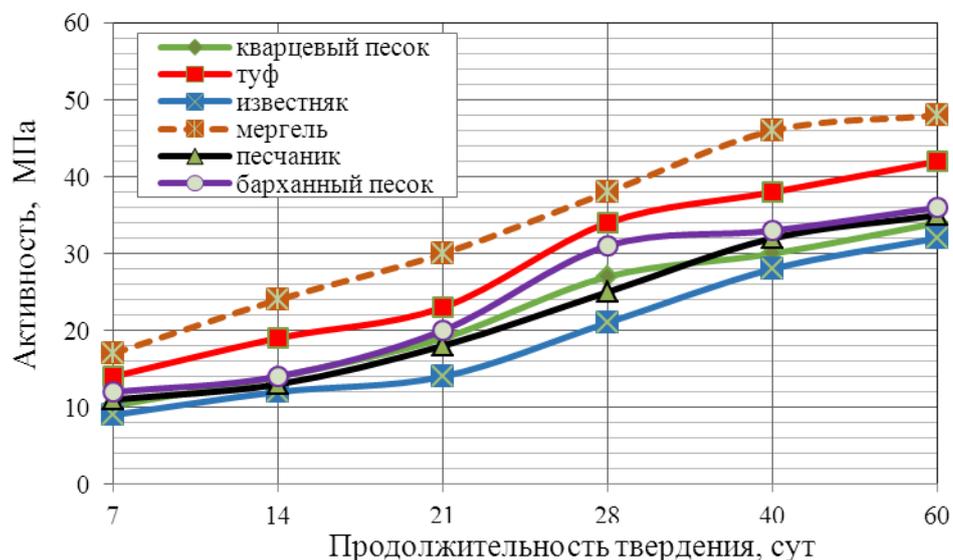


Рис. 2 – Кинетика набора прочности многокомпонентных систем: «термоактивированный мергель – минеральный порошок – Na_2SiO_3 »

Полученные результаты испытаний показали, что образцы с использованием в качестве реакционной составляющей термоактивированного мергеля при температуре 700 °С характеризуются высокой прочностью. Тонкодисперсный порошок из мергеля в обоих вяжущих связках показал максимальный показатель активности 48 и 34 МПа, порошок из вулканического туфа также благоприятно влияет на прочность системы, активность составила 42 и 27 МПа. Можно констатировать, что именно алюмосиликатная природа, как активной составляющей, так и минерального порошка-наполнителя системы, все в комплексе повысило прочность вяжущих связок щелочной активации.

Таким образом, полученные рецептуры вяжущих систем щелочной активации с использованием термоактивированного мергеля при температуре 700 °С позволят создавать строительные композиты с заданными свойствами, что даст возможность при необходимости заменить традиционный энерго- и ресурсоемкий портландцемент в менее ответственных технологических переделах строительства.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-48-200001.

Список литературы

1. Муртазаев, С-А. Ю. Перспективы использования термоактивированного сырья алюмосиликатной природы [Текст] / С-А.Ю. Муртазаев, М.Ш. Саламанова// Приволжский научный журнал. – 2018. – №2 (Т.46). – С. 65 –70.
2. Murtazayev S- A. Yu., Salamanova M.Sh., Mintsaev M.Sh., Bisultanov R.G Fine-Grained Concretes with Clinker-Free Binders on an Alkali Gauging (Мелкозернистые бетоны на основе вяжущих щелочной активации) Proceedings of the International Symposium "Engineering and Earth Sciences: Applied and Fundamental Research" dedicated to the 85th anniversary of H.I. Ibragimov (ISEES 2019). Atlantis Highlights in Material Sciences and Technology (AHMST). April 2019. Vol.1. – P.500-503.
3. Bataev D.K-S., S- A. Yu. Murtazayev, Salamanova M.Sh., Viskhanov S.S. Utilization of Cement Kiln Dust in Production of Alkali-Activated Clinker-Free Binders (Использование цементной пыли в производстве бесклинкерных вяжущих щелочной активации) / Proceedings of the International Symposium "Engineering and Earth Sciences: Applied and Fundamental Research" dedicated to the 85th anniversary of H.I. Ibragimov (ISEES 2019). Atlantis Highlights in Material Sciences and Technology (AHMST). April 2019. Vol.1. – P.457-460.
4. Nematollahi, B. Efficacy of Available Superplasticizers on Geopolymers [Elec-tronic resource] / B. Nematollahi, J. Sanjayan // Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology. – 2014. – Vol. 7 – №7. – pp.1278-1282. – <http://www.maxwellsci.com/print/rjaset/v7-1278-1282.pdf>.
5. Hardjito D., Wallah S.E, Sumajouw D.M.J, Rangan B.V. Properties of geopolymer concrete with fly ash source material: effect of mixture composition / In: Seventh CANMET/ACI international conference on recent advances in concrete technology, Las Vegas, USA; 2002.
6. Alonso, S. Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: influence of temperature, activator concentration and solids ratio / S. Alonso, A. Palomo // Materials Letters. - 2001. - №47(1-2). - pp.55-62.
7. Саламанова, М.Ш. Цементы щелочной активации: возможность снижения энергоемкости получения строительных композитов [Текст] / М.Ш. Саламанова, С-А.Ю. Муртазаев // Строительные материалы. – 2019. – № 7.– С.32-41.
8. Obata A. Hydroxyapatite Coatings Incorporating Silicon Ion Releasing System on Titanium Prepared Using Water Glass and Vaterite / A. Obata, T. Kasuga, J. R. Jones // Journal of the American Ceramic Society. - 2011. - Vol. 94. - Iss.7. - P. 2074-2079.
9. Reinik, J. Hydrothermal alkaline treatment of oil shale ash for synthesis of tobermorites / J. Reinik, I. Heinmaa, J.P. Mikkola, U. Kirso // Fuel. - 2007. - Vol. 86. - P. 669-676.
10. Kmita A. The influence of physical and chemical parameters of modified water glass on the strength of loose self-setting sands with water-glass / A. Kmita, B. Hutera // Metallurgy and foundry engineering. - 2012. - Vol. 38. - No. 1. - P. 67-71.

11. Рахимова, Н.Р. Влияние дисперсности и гранулометрического состава молотых шлаков на свойства шлакощелочных вяжущих [Текст] / Н.Р. Рахимова, Р.З. Рахимов // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2008. – вып. 11. – С. 16-18.

12. Удодов С.А., Черных В.Ф., Черный Д.В. Применение пористого заполнителя в отделочных составах для ячеистого бетона // Сухие строительные смеси. – 2008. – № 3. – С.70.