

ПАНЧИНА А. А., КИЛЬДЕЕВ И. Р., ТЕРЕШКИН И. П.
ЭФФЕКТИВНАЯ ДОБАВКА ДЛЯ ЦЕМЕНТНЫХ СЫРЬЕВЫХ СМЕСЕЙ
НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД
РЕСПУБЛИКИ МОРДОВИЯ

Аннотация. Представлены результаты исследований по разработке эффективной добавки для цементных сырьевых смесей на основе природных цеолитосодержащих пород Республики Мордовия. Показана возможность получения на основе цеолитосодержащей породы Атяшевского месторождения Республики Мордовия добавки, позволяющей значительно интенсифицировать гидратацию цемента при ее введении в сырьевые смеси, сокращать время тепловлажностной обработки композиций на их основе, существенно повышать прочность композитов в поздние сроки твердения.

Ключевые слова: цеолит, клиноптилолит, цеолитосодержащая порода, цемент, бетоны, модификация, строительные материалы.

PANCHINA A.A., KILDEEV I.R., TERESHKIN I.P.
EFFECTIVE ADDITIVES FOR RAW CEMENT MIXTURES BASED ON NATURAL
ZEOLITE-CONTAINING ROCKS OF MORDOVIA REPUBLIC

Abstract. The article presents the results of studies of the effective additives for raw cement mixtures based on natural zeolite-containing rocks of the Republic of Mordovia. The authors have proved the possibility of obtaining an additive, based on Atyashevsky field of Mordovia, which will significantly intensify the hydration of cement during its introduction into raw mixtures, reduce the time of heat and humidity treatment of compositions based on them, significantly increase the strength of the composites in the later stages of hardening.

Keywords: zeolite, clinoptilolite, zeolite-containing rock, cement, concrete, modification, construction materials.

На сегодняшний день и на ближайшую перспективу цементные сырьевые смеси являются одними из ключевых строительных материалов, применяемых в строительстве. А снижение их материалоемкости с одновременным улучшением потребительских качеств является приоритетной задачей строительного материаловедения.

В настоящее время существует реальная возможность снижения материалоемкости цементных композиций за счет целенаправленного введения различных наполнителей, состав и содержание которых влияет на физико-механические свойства цементного камня. Применение в технологии цементных композитов добавок-наполнителей позволяет: снижать расход клинкерной составляющей в материалах без ухудшения их качества; управлять

кинетикой и степенью гидратации минералов цемента; в результате химического взаимодействия наполнителей с продуктами гидратации получать качественно новые соединения и структуры; уменьшать объемные деформации в твердеющих цементных композитах и их тепловыделение; повышать трещиностойкость цементного камня и его долговечность в агрессивных условиях эксплуатации. С этих позиций представляется перспективным использование в технологии цементных вяжущих и бетонов на их основе цеолитов различного происхождения [1–3].

Цеолиты являются водными алюмосиликатами, состоящими, в основном, из четырех-, пяти- и шестичленных или более сложных колец, образованных кремнийкислородными тетраэдрами. Общая формула цеолитов может быть представлена в следующем виде: $M_x[(AlO_2)_n (SiO_2)_y]_z \cdot nH_2O$, где M – катион с валентностью n ; z – число молекул воды. Во внутрикристаллическом пространстве цеолитов имеется система соединенных между собой микрополостей, в которых располагаются обменные катионы и молекулы воды. Из сорока известных цеолитовых минералов большими запасами и необходимым комплексом свойств для практического использования обладают только некоторые из них. Это промышленные цеолиты: клиноптилолит, эрионит, шабазит, филлипсит. Среди промышленных цеолитов наибольшее значение имеет клиноптилолит ($Na_3[Al_6Si_{30}O_{70}] \cdot 24H_2O$), запасы которого превышают запасы всех промышленных цеолитов вместе взятых [1; 3].

Клиноптилолит принадлежит к группе гейландита; биологический возраст вмещающих пород относится к четвертичному – каменноугольному периоду. Основные катионы, содержащиеся в клиноптилолите – это Na, K, Ca. Клиноптилолит Мордовского месторождения отличается по химическому составу повышенным содержанием оксидов кальция и железа, а по физико-механическим свойствам – повышенным значением пористости. Идеализированный состав элементарной ячейки для клиноптилолита Мордовского месторождения имеет вид: $Na_3Al_6Si_{31}O_{94}Ca_9Fe_6K_3Ti_{0.5}Mg \cdot 13H_2O$. Согласно данным [1–3], клиноптилолиты Мордовского месторождения относятся к группе наполнителей с основными свойствами, электрохимический потенциал которых находится в пределах 4,8÷5,2 эВ. Средний их химический состав, полученный химическим и рентгеноструктурным анализом, содержит следующие оксиды: SiO_2 – 49,21; Al_2O_3 – 8,52; Fe_2O_3 – 12,94; TiO_2 – 1,08; CaO – 12,71; MgO – 1,27; $(Na_2O + K_2O)$ – 6,64; H_2O – 6,06; прочие – 1,57 [2; 3].

Цеолитсодержащие породы – сравнительно новый вид минерального сырья, широкого внедрения которого в производство еще не произошло, так как промышленные испытания стали проводиться только в последние десятилетия. Цеолитсодержащие породы являются сырьем многоцелевого использования. Наибольшее количество их используется в

строительстве как активные минеральные добавки при производстве цемента и керамзита. Перспективно их применение при производстве бесцементных шлакощелочных вяжущих бетонов, кирпича, строительной керамики. В Республике Мордовия выделяются по разведанным запасам цеолитсодержащих пород пять наиболее перспективных территорий, расположенных вблизи следующих населенных пунктов: с. Дубенки, с. Кочкурово, Мачказеровские Выселки, с. Енгальчево, п. Атяшево.

Исследования по применению цеолитсодержащих пород Атяшевского месторождения Республики Мордовия в качестве наполнителя для цементных вяжущих показывают перспективность введения клиноптилолита различной дисперсности – повышение прочности цементного камня при одновременной экономии цемента может достигать до 20% (данные по прочности цеолитоцементных составов приведены в таблице 1 и представлены на рисунке 1) [2].

Таблица 1

Составы и прочность наполненных цеолитсодержащей породой Атяшевского месторождения Республики Мордовия цементных сырьевых композиций

№ п/п	Размер частиц наполнителя, мм	Состав вяжущего, %		Водоцементное отношение	Прочность при сжатии, МПа
		портландцемент	наполнитель		
1	менее 0,08	95	5	0,3	54,16
2	0,08 – 0,14	95	5	0,3	46,96
3	0,14 – 0,315	95	5	0,3	31,53
4	0,315 – 0,63	95	5	0,3	28,74
5	менее 0,08	90	10	0,3	39,77
6	0,08 – 0,14	90	10	0,3	44,51
7	0,14 – 0,315	90	10	0,3	30,75
8	0,315 – 0,63	90	10	0,3	26,99
9	менее 0,08	85	15	0,3	41,11
10	0,08 – 0,14	85	15	0,3	49,95
11	0,14 – 0,315	85	15	0,3	35,25
12	0,315 – 0,63	85	15	0,3	24,24
13	менее 0,08	80	20	0,3	28,71
14	0,08 – 0,14	80	20	0,3	51,36
15	0,14 – 0,315	80	20	0,3	45,26
16	0,315 – 0,63	80	20	0,3	25,31

* Предел прочности при сжатии ненаполненных цементных композитов – 44,87 МПа.

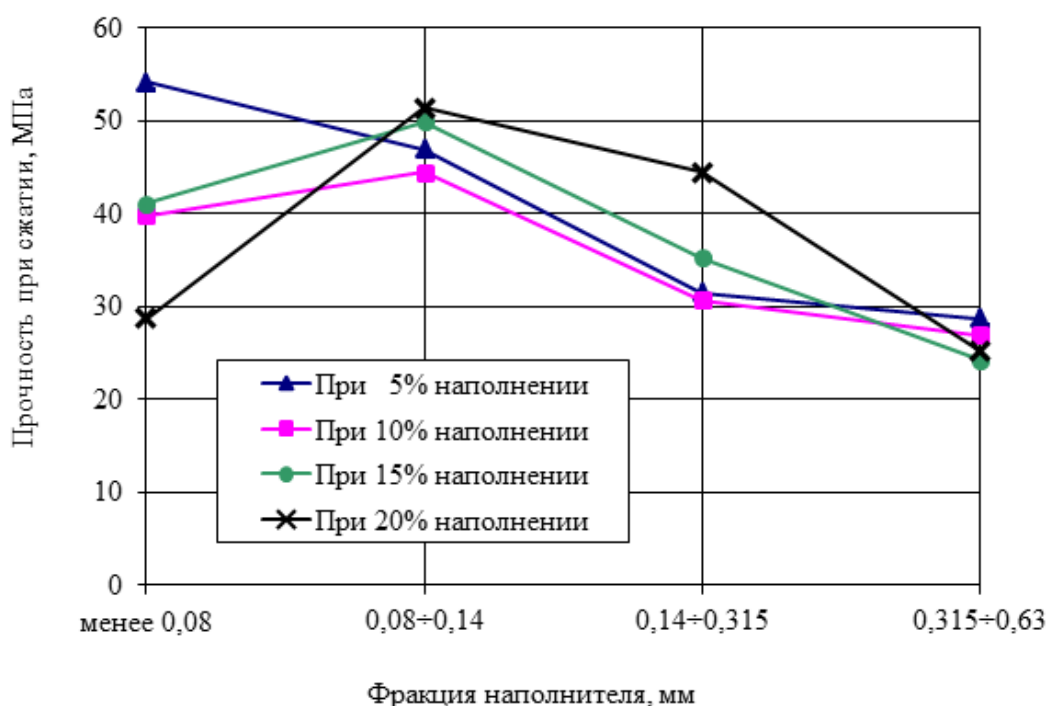


Рис. 1. Изменение прочности наполненных цеолитсодержащей породой Атяшевского месторождения Республики Мордовия цементных композиций в зависимости от дисперсности наполнителя.

В тонкодисперсном состоянии цеолитсодержащие породы в присутствии влаги способны реагировать с гидроксидом кальция, выделяющегося при твердении портландцемента, образуя практически нерастворимые продукты реакции. Аморфный кремнезем, содержащий в клиноптилолите, вступая в реакцию с гидроксидом кальция, образует гидросиликат кальция, который способствует повышению прочности.

Еще более значимых результатов от применения цеолитсодержащих пород в цементных сырьевых смесях достигают за счет их предварительной химической модификации. Так, полученная по разработанной технологии [2] на основе клиноптилолита Мордовского месторождения добавка позволяет интенсифицировать процесс гидратации цемента, сократить время тепловлажностной обработки композитов на его основе, существенно повысить их прочность в поздние сроки твердения.

Влияние разработанной добавки на процессы, происходящие в композициях при твердении, аналогично действию кристаллизационной затравки в цементных системах. Составляющее такой добавки способно в цементных вяжущих при затворении водой образовывать соединения в виде микро- или субмикрокристаллов, которые служат центрами кристаллизации. В результате выкристаллизация гидратных новообразований из перенасыщенных растворов ускоряется, что, в итоге, и приводит к росту прочности цементного камня. Особенно явно это проявляется при тепловлажностной обработке композиций. На рисунке 2 представлены графики зависимости набора прочности цементных композитов от

времени их изотермического выдерживания с добавкой и без неё. Наполнение композиций кристаллизационной затравкой составляло 5% от массы цементного вяжущего. Температура тепловлажностной обработки составляла $+45^{\circ}\text{C}$ ($\pm 5^{\circ}\text{C}$).

Исследования прочности наполненных добавкой композиций в поздние сроки твердения показали, что их прочность повышалась по сравнению с бездобавочными на 20÷50% в зависимости от количества введенной высокоэффективной добавки.

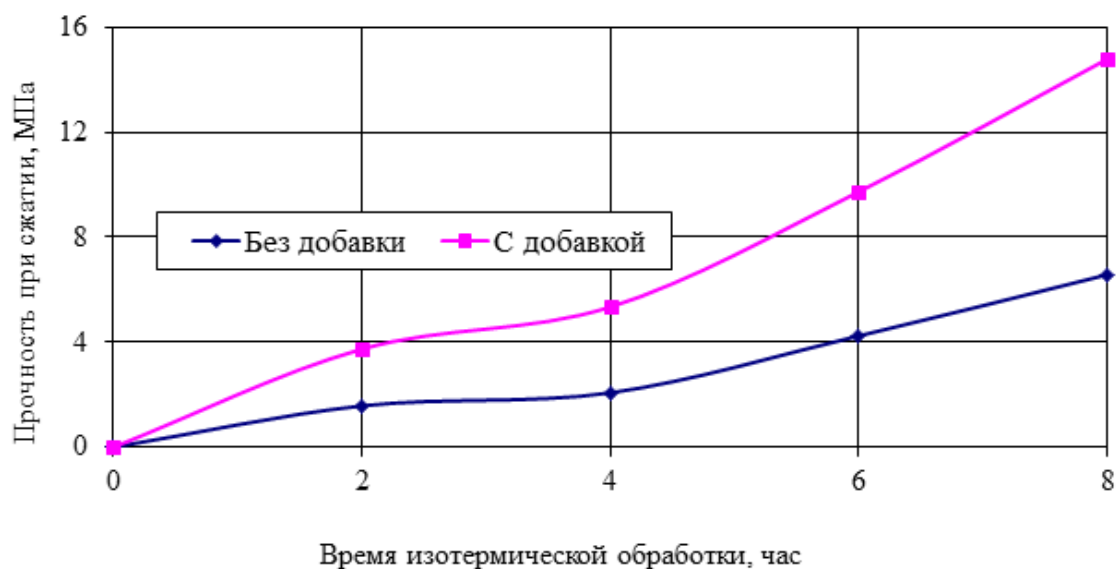


Рис. 2. Влияние продолжительности тепловлажностной обработки цементных композитов на рост их прочности.

По результатам проведенных научно-практических исследований можно сделать вывод о том, что использование цеолитосодержащих пород Мордовии и продуктов их модификации в производстве минеральных вяжущих открывает новые направления получения высокоэффективных многокомпонентных сырьевых смесей для производства конкурентоспособных и востребованных рынком цементных бетонов нового поколения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Макаров Ю. А., Терешкин И. П. Применение цеолитсодержащих пород для изготовления растворов на минеральных вяжущих // Альманах современной науки и образования. — Тамбов: Грамота, 2013. — № 11. — С. 102–105.
2. Терешкин И. П. Разработка вяжущих низкой водопотребности для стендовых технологий: дисс. ... канд. тех. наук. — Саранск, 2001. — 244 с.
3. Соломатов В. И., Селяев В. П., Куприяшкина Л. И., Терешкин И. П. Применение цеолитосодержащих пород Мордовии в строительстве // Современные проблемы строительного материаловедения: Материалы седьмых академических чтений РААСН. — Белгород: Белгородская ГАСМ, 2001. — С. 536–541.