

**ОБ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТВЕРДЫХ ОТХОДОВ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ В РОЛИ КОМПЛЕКСНОЙ ДОБАВКИ К
ПОРТЛАНДЦЕМЕНТУ**

Бозоров Б.

Р.Р.Эшмуратова

З.А.Мухамедбаева

Р.А.Алиева

ВВЕДЕНИЕ

Известно [1], что многие бетонные и железобетонные сооружения не требуют таких прочностей, какие могут дать портландцементы марок 400-500. Следовательно, качество высокомарочных портландцементов во многих случаях не позволяет целесообразно применять их в строительных сооружениях. Для того чтобы изготовить большинство бетонных и железобетонных изделий, применяемых в строительных сооружениях, достаточно располагать портландцементом марки 300. Одним из рациональных путей изготовления цемента средних и невысоких марок является «разбавление» портландцементов высоких марок не дефицитными, наиболее дешёвыми добавками, например, карбонатными породами, кварцевым песком и другими минеральными веществами [2,3,4,5]. В последнее время в нашей стране и в государствах СНГ уделяется исключительно большое внимание этому вопросу, поскольку технология их производства является топливно-энергосберегающей, так как при производстве многокомпонентных цемента расход топлива сокращается на 25-30%, что в масштабе Узбекистана может составить несколько млн.т условного топлива в год. Эта тенденция развития производства вяжущих имеет место и за рубежом [6,7,8,9].

В связи с возникшей проблемой снижения энергозатрат на производство цемента во многих странах начали заменять часть клинкера компонентами, способными связывать выделяющийся при гидратации клинкера гидроксид кальция. В качестве таких компонентов используются природные или искусственные материалы, содержащие активный кремнезем, алюмосиликатное стекло и другие, способные к взаимодействию с гидроксидом кальция с образованием практически нерастворимых типов гидросиликатов кальция [10,11,12].

Практическое отсутствие в некоторых районах Республики Узбекистан и Средней Азии металлургических, топливных шлаков и других отходов промышленных предприятий, традиционно применяемых в качестве минеральных добавок цемента, имеет перспективу для использования кальций карбонат содержащие твердые отходы производства кальцинированной соды. Одним из наиболее главных направлений утилизации жидких и твердых отходов содового производства является использование их в производстве строительных материалов.

Объекты и методы исследования. Данная работа посвящена разработке оптимальных составов комплексной активной минеральной добавки к

портландцементу на основе вторичных известняков и твердых отходов Кунградского содового комбината, созданию нового класса эффективных цемента, обладающих высокой прочностью, исследованию кинетики процессов гидратации и твердения, фазообразования затвердевшего цементного камня.

Для исследования объектами были выбраны: бездобавочный цемент Бекабадского цементного завода; твердые отходы Кунградского содового производства. Для проведения экспериментов применялись современные методы анализа сырьевых смесей и продуктов реакций. Химический анализ проводили по ГОСТ 5382-91. Зависимость свойств цемента от отдельных факторов изучали в соответствии ГОСТ 310.4-85, ГОСТ 310-89. Прочность цемента определяли на малых образцах - кубиках 2х2х2 см состава 1:0, а их опытных партий на стандартных образцах размером 4х4х16 см состава 1:3, при В/Ц=0.4. Хранение образцов – воздушно-влажное. Испытывали образцы через 3, 7, 28 суток. Идентификацию образцов проводили на основе дифрактограмм, которые снимали на аппарате XRD-6100 (Shimadzu, Japan), управляемом компьютером. Применяли $\text{CuK}\alpha$ -излучение (β -фильтр, Ni, 1.54178 режим тока и напряжения трубки 30 mA, 30 kV) и постоянную скорость вращения детектора 4 град/мин с шагом 0,02 град. ($\omega/2\theta$ -сцепление), а угол сканирования изменялся от 4 до 80°. ИК спектры испытуемых образцов снимали на приборе - Nicolet IS50 FTIR Advanced KBr Gold spectrometer + Nicolet Continuum, Производитель –Thermo Scientific (USA). Образцы исследуемых исходных сырьевых материалов применялись в виде прессованных таблеток с KBr.

Полученные результаты и их обсуждение. Получение кальцинированной соды по аммиачному методу отличается низкой степенью использования сырья с образованием значительного количества отходов: шламы дистиллерной суспензии в виде раствора солей CaCl_2 и NaCl в соотношении 2:1; шламы рассола очистки, отсева карбонатного сырья, отходы гашения извести, следует отметить различную природу карбоната кальция в составе твердых отходов. Примерно 60% CaCO_3 является продуктом химической реакции, т.е. вторичный карбонат, остальная часть представлена первичным карбонатом кальция, не разложившимся при обжиге извести. Вторичные известняки состоят на 80-95% из карбоната кальция, гидрата оксида кальция и гипса. Анализ химического состава более 50 проб, отобранных из шламонакопителей показал, что исследуемые образцы по содержанию основных оксидов - CaO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , SO_3 - практически однородны и отвечают требованиям для получения цемента [13].

В связи с этим нами были проведены исследования по использованию отходов содового производства для получения комплексной добавки к портландцементу. Минералогический состав цемента, по данным завода изготовителя, % масс.: C_3S - 50,0-54,4; C_2S - 14,2-18,2; C_3A - 6,0-6,8; C_4AF - 11,6-12,0. Химический состав цемента, % масс.: SiO_2 - 22,63; Al_2O_3 - 4,03; Fe_2O_3 - 4,08; CaO - 64,05; MgO - 2,03; SO_3 - 1,32; R_2O - 0,7; нерастворимый остаток - 0,1-0,7. По результатам испытаний в аккредитованной лаборатории прочность стандартных образцов цементно-песчаного раствора из исходного цемента составляет: после тепловлажностной обработки - при изгибе 6,2

МПа, при сжатии - 25,5 МПа; после 28 суток твердения при нормальных условиях - при изгибе 6,3 МПа, при сжатии 43,6 МПа. Химический состав твердых отходов содового производства, % масс.: SiO_2 – 0,10; Al_2O_3 – 0,1; Fe_2O_3 – 0,01; CaO -79,25; MgO – 10,18; SO_3 – 0,1; R_2O -0,39; Cl -0,31; п.п.п.-0,20. Химический состав известняка % масс.: SiO_2 – 0,38; Al_2O_3 – 0,08; Fe_2O_3 – 0,14; CaO -55,27; SO_3 – 0,1; R_2O -0,51; п.п.п.- 43,52.

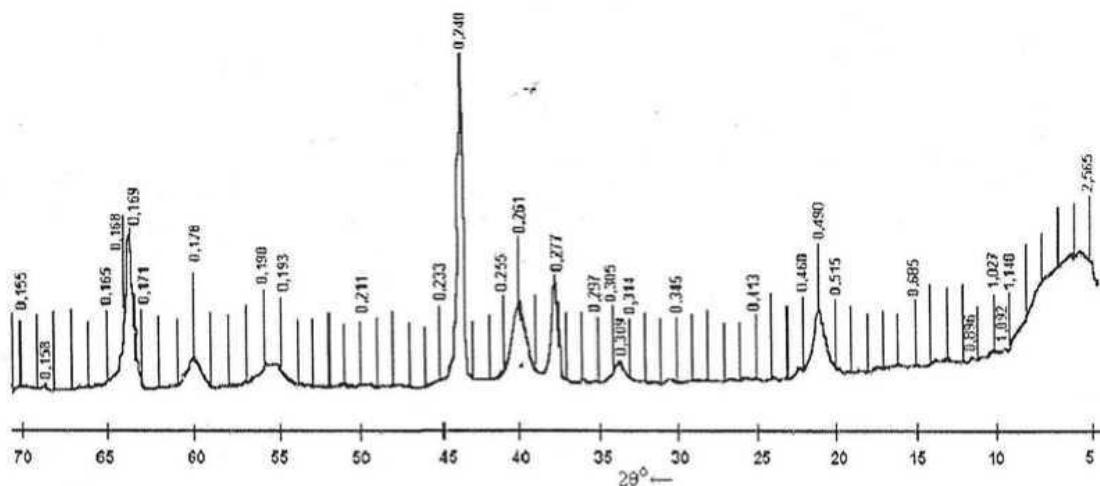


Рис.1. Рентгенограмма твердого отхода Кунградского содового завода

Рентгенограмма твердого отхода характеризуется следующими межплосткостными расстояниями, характерными для: кальцита ($d/n=0,305$; 0,198; 0,190; 1,58 нм), гидроксида кальция ($d/n=0,193$; 0,178; 0,169; 0,155 нм), сульфата натрия ($d/n=0,277$; 0,233; 0,190; 0,178; 0,169; 0,158; 0,155 нм), карбоната натрия ($d/n=0,297$; 0,261; 0,255; 0,178; 0,168; 0,158 нм), сульфата калия ($d/n=0,240$; 0,193; 0,169; 0,168; 0,158 нм), карбоната калия ($d/n=0,297$; 0,261; 0,178; 0,168; 0,155 нм) и хлорида кальция ($d/n=0,345$; 0,305; 0,233; 0,190; 0,178; 0,169; 0,155 нм). Рентгенофазовый анализ показывает, что присутствие твердых отходов содового производства в цементном камне может изменить фазовый состав гидратных новообразований в сторону увеличения количества гидросиликатов кальция.

С целью повышения прочности и снижения себестоимости портландцемента нами синтезирована активная минеральная добавка из шихты наиболее широко распространенного и недефицитного сырьевого материала, а именно, известняка, твердых отходов содового производства Кунградского завода. Смесь известняка, твердых отходов содового производства перемешивали и измельчали в лабораторной шаровой мельнице до удельной поверхности порядка 300 $\text{см}^2/\text{г}$. Для выявления оптимального количества твердых отходов Кунградского содового завода были приготовлены 7 смешанных портландцементных композиций с содержанием добавки 1, 3, 5, 10, 20, 30%.

Таблица 1

№	Состав, %			количество образцов	Механическая прочность на сжатие МПа, сутки		
	Цемент Д0	Известняк вторичный	Твердый отход		3	7	28
1	100	-	-	5	40.02	42.5	54.5
2	80	10	10	6	42,5	47.5	50
3	60	20	20	6	28.7	42.5	65
4	40	30	30	6	29,8	35	78.5
5	90	10	-	6	52.5	37.5	25
6	90	-	10	6	53.75	50	66.6
7	80		20	6	25.2	28.75	51.25

Из приведенных данных следует (табл.1), что в 28 суточном возрасте цемент с добавкой 10 % ТОС в качестве интенсификатора твердения имеет прочность 66,6 МПа, при 20 процентах прочность составляет 51,25 Мпа, что также выше прочности бездобавочного портландцемента, равного в 28 суточном возрасте 44,5 МПа. Во второй серии опытов мы решили получить комплексную активную добавку с использованием твердого отхода и вторичного известняка содового завода. С этой целью мы разработали 3 состава с содержанием вторичного известняка 10,20,30 % и твердого отхода в количестве также 10, 20 и 30 %. Как показали результаты, комплексная добавка более эффективна. В 28 суточном возрасте оптимальной является комплексная добавка состава 30% известняка и 30% твердого отхода. Гидратационная активность многокомпонентных цементов оценивалась по количеству воды, связанной в гидратные новообразования, для определения которой образцы через соответствующие сроки твердения подвергали сушке (105-110°C) и прокаливанию в муфельной печи при температуре 800°C. По разности массы образца до и после прокаливания определяли количество связанной воды (табл. 2).

Содержание связанной воды в твердеющих смесях Бекабадского цемента с добавками

Таблица 2

№	Состав ,%			Количество связанной воды, сутки		
	Цемент Д0	Известняк вторичный	Твердый отход	1	3	7 28
1	90	30	30	5,52	8,36	13,61 14,43
2	90	-	10	5,47	8,20	13,70 14,38
3	90	-	20	7,47	9,71	14,84 15,56
4	90	-	30	7,0	10,03	14,40 15,20

Установлено, что присутствие 30% известняка приводит к закономерному повышению гидратационной активности цемента, что говорит об ускорении процесса формирования состава новообразований. Такая же тенденция связывания воды характерна для цементов, содержащих вторичный известняк и твердые отходы содового производства. При добавлении твердых отходов содового производства неуклонно растет количество связанной воды в гидратированных образцах, что свидетельствует об идентичности влияния твердых отходов на процесс гидратации портландцемента. Таким образом, добавляемые добавки каждый в отдельности способствует интенсификации процесса гидратообразования и формирования цементного камня. А в плане комплексного использования отходов производства соды представляет интерес исследование по их применению в качестве добавки в составе многокомпонентных цементов. Для исследования процесса гидратации и фазового состава цементов на основе отходов содового производства мы провели комплекс физико-химических исследований оптимального состава с добавкой твердого отхода и вторичного известняка. На рис. 2 и 3 представлены ИК спектры и рентгенограммы образцов 28- суточного водного твердения с 80% портландцемента и 20% твердого отхода.

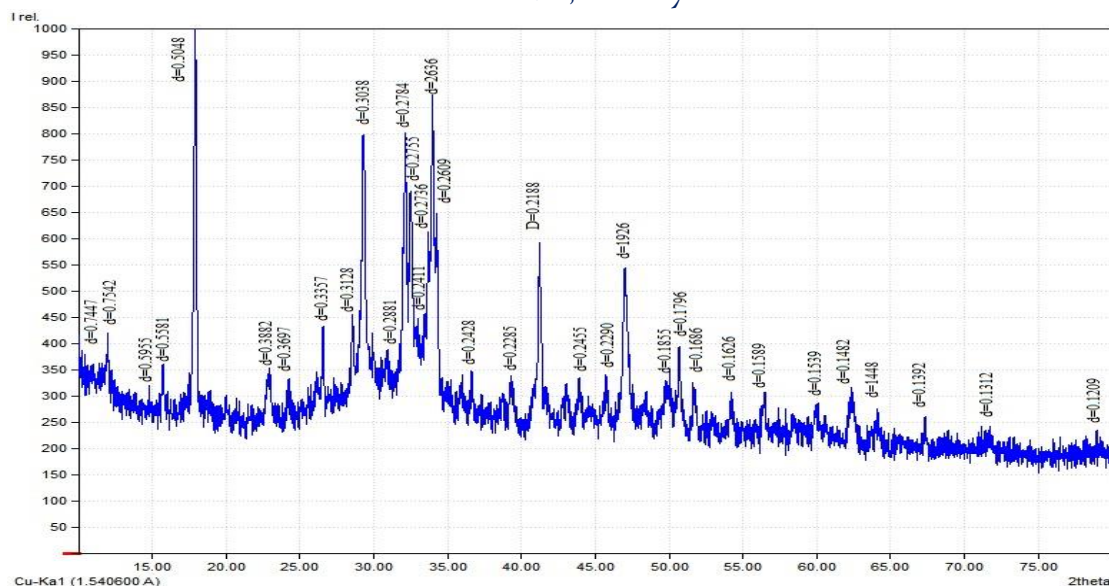


Рис. 2. Рентгенограмма образцов 28- суточного водного твердения с 80% портландцемента и 20% твердого отхода



Рис. 3. ИК спектр образцов портландцемента 28- суточного водного твердения

с 80% портландцемента и 20% твердого отхода

О гидратации портландцемента свидетельствуют появление в спектре цементного камня характерной узкой полосы с максимумом около $3429,99 \text{ см}^{-1}$, принадлежащей $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и рост интенсивности полос в области $1488,09\text{--}1636,61 \text{ см}^{-1}$ и $1788,03 \text{ см}^{-1}$, обусловленных колебаниями локализованных на связях О-Н в гидроксильных группах и в молекулах воды, входящих в структуру С-С-Н геля, также на связях Са-О в карбонат ионах [14]. Нарентгенограммах гидратированных образцов цементного камня основные линии принадлежат портландиту - $d=0,49$; $0,1924$; $0,178 \text{ нм}$; гидросульфалоюминату кальция - этtringиту - $d=0,560$; $0,388$; $0,276$; $0,269$; $0,222 \text{ нм}$;

остаточному содержанию алита - $d=0,301; 0,276; 0,272; 0,217; 0,175$ нм и белиту - $d=0,272; 0,222; 0,175$ нм. При количественном подсчете: 3CaOSiO_2 -алит (72,7%); CaCO_3 кальций карбонат (15,0%); гидрокарбоалюминат (12,3%). Присутствие в цементах твердых отходов обуславливает формирование мелкопористой микроструктуры цементного камня благодаря интенсивному связыванию гидрата оксида кальция в низкоосновные гидросиликаты гелевидной фазы. Судя по изменению интенсивности соответствующих максимуму дифракционных отражений гидратированного алита можно полагать, что в присутствии твердого отхода происходит более интенсивная гидратация клинкерной составляющей.

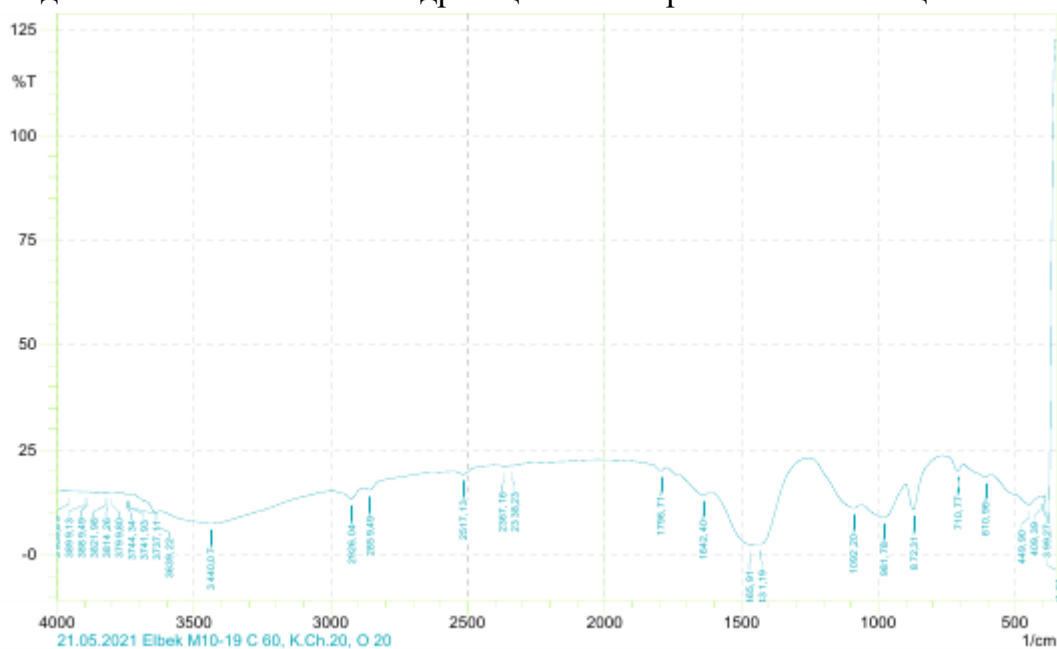


Рис. 4. ИК спектр образцов портландцемента с комплексной добавкой 28-суточного водного твердения

ИК спектр данного состава содержит полосы поглощения в диапазоне волновых чисел $500-1000 \text{ см}^{-1}$ с максимумом при $600,83; 601,3; 655,32; 658,21; 717,04; 716,56; 866,05$ и $1034,82 \text{ см}^{-1}$, что указывает на наличие гидросиликатов кальция. На ИК - спектрах наблюдается постепенное смещение полосы поглощения гидратированного в различное время трехкальциевого силиката при длине волны $1034,82 \text{ см}^{-1}$ и $1087,38 \text{ см}^{-1}$, что свидетельствует об изменении с возрастом состава продуктов гидратации, на спектрах валентных колебаний зафиксированы дуплеты при частоте $1088,83- 1111,49$, свидетельствующие образование этtringита. [11].

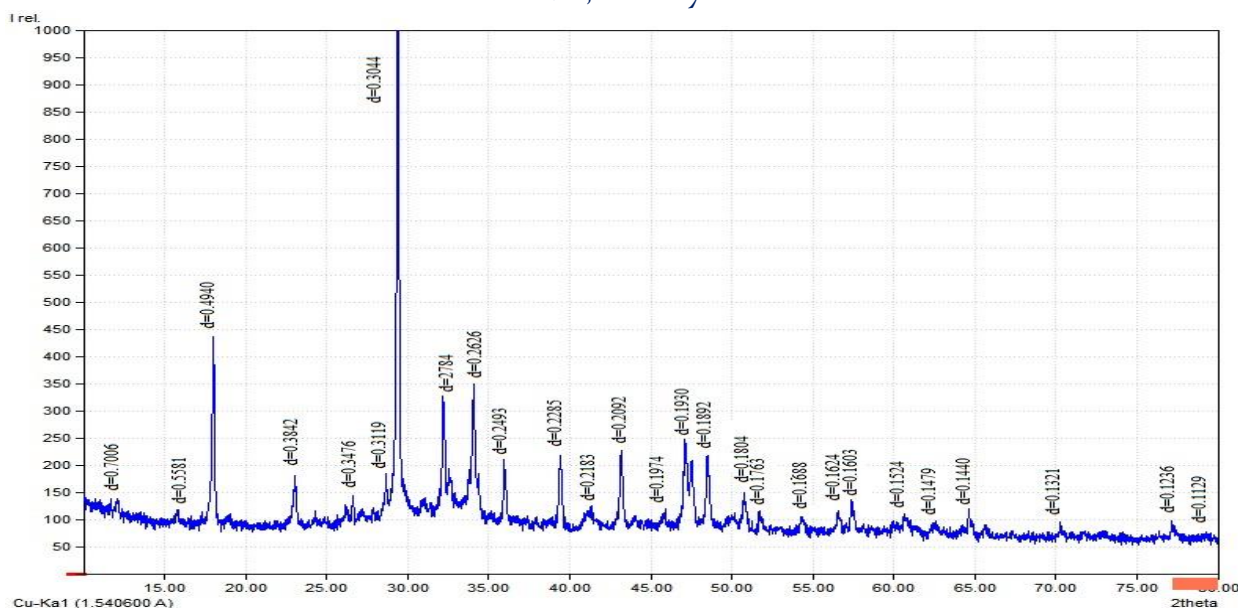


Рис. 5. Рентгенограмма образцов портландцемента с комплексной добавкой 28- суточного водного твердения

состав добавки: 60% цемент, 20% твердый отход содового производства, 20% вторичный известняк содового производства

На рентгенограммах гидратированных образцов цементного камня отмечаются межплоскостные расстояния, характерные: портландиту - $d=0,49$; $0,1924$; $0,178$ нм; гидросульфоалюминату кальция - этtringиту - $d=0,560$; $0,388$; $0,276$; $0,269$; $0,222$ нм; остаточному содержанию алита - $d=0,301$; $0,276$; $0,272$; $0,217$; $0,175$ нм и белита - $d=0,272$; $0,222$; $0,175$ нм., гидрокарбоалюминатам кальция $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$. В количественном отношении: $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ алит (62,5%); CaCO_3 кальций карбонат (35,9%); CaO оксид кальция (1,7%).

Рентгеноструктурным и ИК-спектроскопическими методами установлено, что трёхкальциевый алюминат и четырёхкальциевый алюмоферрит в процессе гидратации вступает во взаимодействие с карбонатами кальция и магния, результатом которых является комплексное соединения $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, которые приводят к изменению фазового состава продуктов гидратации этих минералов. Ценным результатом взаимодействия является улучшение механических свойств, как этих составляющих, так и портландцемента в целом.

Резюме. Скорость гидратации вяжущих веществ характеризует, как известно, способность их затвердевать в определённые сроки в прочные тела. Рассматривая в этом отношении результаты проведенных экспериментальных исследований, можно утверждать, что твердые отходы содового производства, взаимодействуя с продуктами гидратации клинкерных минералов, могут оказать при соответствующих условиях существенное влияние на процесс отвердевания изделий, растворов и бетонов. Полученные результаты позволяют сделать заключение о возможности использования твердых отходов содового производства до 30%, без снижения марки исходного портландцемента, что диктует необходимость рекомендовать к промышленной проверке оптимальные составы указанных цементов.

1. Акрамов Э.М. Вопросы энергосбережения на предприятиях АК «Узстройматериалы» // Материалы V - Международной Центрально-Азиатской конференции «Цементная промышленность и рынок». - Т. 2005. - С. 3-10.
2. Кузнецова Т.В. Основные направления развития химии и технологии цемента. // Технологии бетонов. 2014. № 11 (100). С. 46–49.
3. Бобакулов А. А. Многокомпонентные цементы на основе промышленных отходов. Автореферат. Ташкент 1999. - . № 11-12. - С. 25-94.
4. Хозин В.Г., Хохряков О.В., Сибгатуллин И.Р. Карбонатные цементы низкой водопотребности // Технология бетонов. - М., 2009. - № 11-12. - С. 25-94.
5. Комар А.Г. и др. Об эффективности использования жидких и твердых отходов промышленности в строительстве // Строительные материалы 1/1997. -С. 5-6.
6. Horst-Michael Ludwig, Wensheng Zhang. Research review of cement clinker chemistry // Cement and Concrete Research. 2015. № 78. P. 24–37
7. Искендеров А.М., Атакузиев Э.Т., Атакузиев А.Т. Отходы содового производства для изготовления строительных материалов. // Журнал Вестник ККОАН РУз, 1998. №7. С. 104-108.
8. Elkhadiri I., Diouri A., Boukhari A., Aride J., Puertas F. Mechanical behaviour of various mortars made by combined fly ash and limestone in Moroccan Portland cement// Cem. and Concr. Res. 2002. - № 10. -Т.32. - С. 1597-1603.
9. Al-Alfi E.A., Elwan M.M., Aly M.H. Resistivity of sulfate resisting filled pozzolanic cements in sea water// Silicat. ind. 2007. - №9-10. Т.72. - С.149-154.
10. Kosmatka S.H., Kerkhoff B., Panarese W.C. Portland, Blended, and Other Hydraulic Cements (IS004). Skokie, IL: Portland Cement Association, 2002. - С. 14-17.
11. Kadri E.H., Aggoun S., Schutter G., Ezziane K. Combined effect of chemical nature and fineness of mineral powders on Portland cement hydration// Mater. and Struct. N.: 2010, - Т.43. - С. 665-673.
12. Ezziane K., Kadri E.H., Hallal A., Duval R Effect of mineral additives on the setting of blended cement by the maturity method// Mater. and Struct. N.: 2010, - Т.43. - С. 393-401.
13. Утениязова Г.К, Атакузиев Э.Т., Искендеров А.М. Коррозионная стойкость карбонатного цементного камня, модифицированного хлористым кальцием в растворах сульфата натрия, хлористого магния// Журнал Вестник ККОАН РУз, 2000, №4. -С.19-20.
14. Sanchez F.SobolevK/Nanotechnology In concrete.Areview /Construction building materials.-2010.-№24.-P.2060-2071.