

**Шляхова Елена Альбертовна**  
Shlyakhova Elena Albertovna  
Доцент/Lecturer

**Мартемьянова Юлия Николаевна**  
Martemyanova Julia Nikolaevna  
Аспирант/Postgraduate

Ростовский государственный строительный университет,  
кафедра технологии вяжущих веществ, бетонов и строительной керамики  
Rostov State University of Civil Engineering,  
Department of Technology binders, concrete and construction ceramics  
Строительные материалы и изделия – 05.23.05  
E-Mail: shlyahovae@list.ru

## **Искусственные минеральные добавки для производства цемента**

### Synthetic mineral additives for cement production

**Аннотация:** Приведен способ получения искусственных минеральных добавок на основе обожженных карбонатных пород и их применение в производстве цемента. Экспериментально установлена оптимальная температура обжига породы, и выявлена возможность получения равнопрочного по сравнению с бездобавочными цементами вяжущего.

**The Abstract:** Is a method of artificial mineral supplements on the basis of carbonate rocks and burned their use in the manufacture of cement. Experimentally established optimum firing temperature of rock and found the possibility of equally strong compared to unadditional cements binder.

**Ключевые слова:** Карбонатная опока; цемент с минеральными добавками; гидроксид кальция; кремнезем; симплекс-суммированный план.

**Keywords:** Carbonate flask; cement with mineral additives; calcium hydroxide; silica; simplex summed plan.

\*\*\*

Одна из важнейших стратегических задач России, поставленная Правительством Российской Федерации, - сократить к 2020 году энергоемкость отечественной промышленности на 40%.

Цементная промышленность является крупным потребителем энергоресурсов, поэтому данная задача может быть частично решена за счет снижения энергозатрат в производстве цемента.

В связи с тем, что потребности строительной индустрии в качественном цементе постоянно возрастают, ученые во всем мире занимаются поиском путей развития цементной промышленности. Одним из возможных вариантов развития считается использование в составе клинкерных вяжущих искусственных минеральных добавок

Большинство стран Европы используют на протяжении многих десятилетий этот способ изготовления цемента. Европейский подход к производству цемента с использованием минеральных добавок актуален не только потому, что экономит самый дорогой компонент цемента — клинкер, но также и потому, что снижает загрязненность окружающей среды. По мнению зарубежных специалистов, производство бездобавочных цемента скоро прекратится, поэтому поиск возможности использования новых минеральных добавок в составе вяжущих веществ является острым вопросом современности.

Российские ученые также считают, что в производстве отечественных цемента роль минеральных добавок незаслуженно занижена. По мнению Т.В. Кузнецовой, в качестве минеральных добавок целесообразно использовать молотые известняки, а также глинистые породы, обожженные при температуре 600-700<sup>0</sup>С [1], не предусмотренные действующим ГОСТом 10178-85\* к использованию в цементах.

Перспективным направлением является использование малоглинистого сырья, к которому относятся карбонатные опоки, для получения искусственных минеральных добавок. Это объясняется тем, что в керамической промышленности — основном потребителе глинистого сырья — малоглинистые породы не используются [2].

Основная задача выполненных исследований - получение цемента с заданными техническими характеристиками путем управления свойствами искусственной минеральной добавки. В качестве минеральной добавки использована обожженная карбонатная опока.

Выбор опоки в качестве сырья для получения искусственной активной минеральной добавки обусловлен доступностью сырья – ее залежи повсеместно встречаются на территории Ростовской области, а также малой изученностью процессов, протекающих при обжиге опоки в диапазоне низких температур.

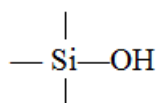
Выполненный рентгенографический анализ карбонатных опок Нагольновского и Масловского месторождений позволяет определить тонкодисперсные кристаллические соединения опалового кремнезема опок полиминерального состава и кальцит.

Дифференциально-термические исследования карбонатных опок Нагольновского и Масловского месторождений показывают, что на дериватограммах имеются характерные признаки изменения свойств кремнезема. В результате анализа сделан вывод о том, что кремнезем исследуемых опок представлен, в основном, α-кристобалитом, а также о том, что в диапазоне температур от 400 до 800<sup>0</sup>С происходят не только полиморфные превращения, но и интенсивные изменения в кристаллической решетке кремнезема, в результате чего в нем появляются реакционно свободные связи.

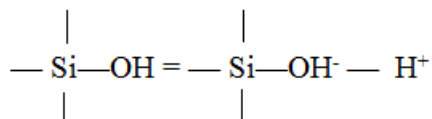
При введении в состав цемента в качестве минеральной добавки активного кремнезема, имеющего свободные связи, происходит его взаимодействие с минералами клинкера с образованием гидросиликатов, упрочняющих структуру цементного камня [3].

Рядом исследователей высказывалось мнение о том, что активность добавок зависит от их структуры. Большая активность силикагеля, трепела, диатомита, опоки по сравнению с кварцем объяснялась неупорядоченностью их структуры, вследствие чего поглощение извести происходит внутри кристаллической решетки, тогда как кварцем, имеющим более плотную решетку, — снаружи. Чем больше будет разрушена решетка кварца, тем выше будет его активность в качестве минеральной добавки. Взаимодействие извести с активным кремнеземом происходит и внутри решетки, и на ее поверхности, где также осаждаются кристаллы гидроксиды кальция [3].

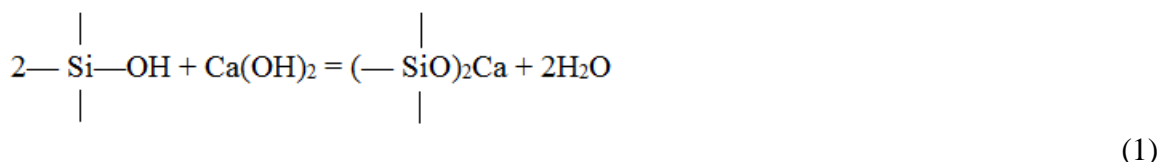
Механизм химических процессов, протекающих при взаимодействии гидроокиси кальция с кремнеземом, может протекать по двум нижеописанным схемам. Вследствие того, что поверхность частиц гелей кремнезема покрыта группами



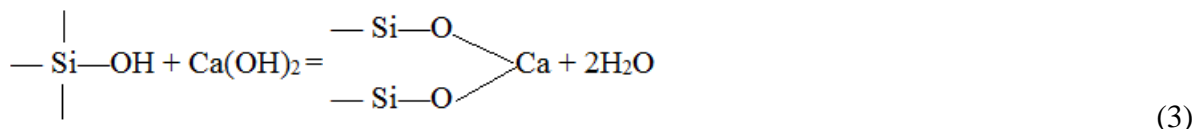
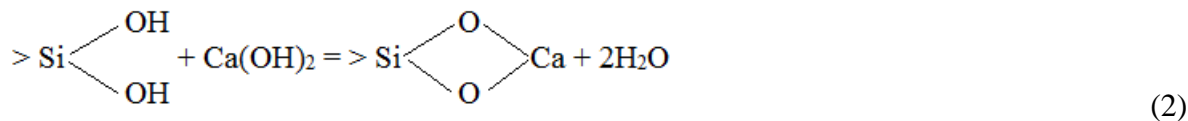
которые в воде разлагаются по кислотной схеме:



Процесс взаимодействия кремнезема с  $\text{Ca(OH)}_2$  происходит как реакция слабой кислоты и сильного основания:



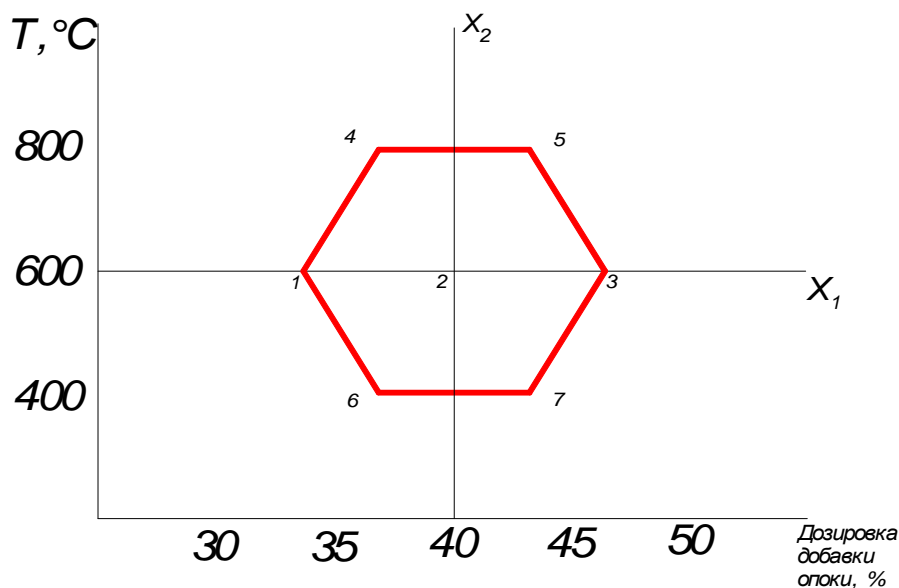
При этом замещаются ионами  $\text{Ca}^{2+}$  две гидроксильные группы либо при одном, либо при двух различных атомах кремнезема:



Р. К. Айлер высказывал мнение, что если поверхность представлена аморфным кремнеземом со структурой, близкой к  $\alpha$ -кristобалит, то имеет место реакция первого типа, если структура напоминает  $\beta$ -тридимит, - второго.

Для проверки гипотезы о возможности получения цементов с искусственными минеральными добавками на основе обожженной опал-кristобалитовой карбонатной опоки был проведен эксперимент с использованием симплекс-суммированного плана на вписанном шестиугольнике.

При планировании и реализации эксперимента координаты опыта были размещены в вершинах и в центре шестиугольника (рис.1). В качестве исследуемых факторов были приняты процентное содержание обожженной опоки в составе цемента ( $X_1$ ) и температура ее обжига ( $X_2$ ).



**Рис. 1.** Симплекс-суммированный план на вписанном шестиугольнике

План эксперимента представлен в таблице 1.

Таблица 1

План эксперимента получения цементов с искусственными минеральными добавками

Номер опыта	План в кодированных переменных		План в натуральных переменных	
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>1</sub> – содержание опоки, %	X <sub>2</sub> – температура обжига опоки, °С
1	-1	0	30	600
2	0	0	40	600
3	+1	0	50	600
4	- 0,5	+0,87	35	800
5	+0,5	+0,87	45	800
6	-0,5	-0,87	35	400
7	+0,5	-0,87	45	400

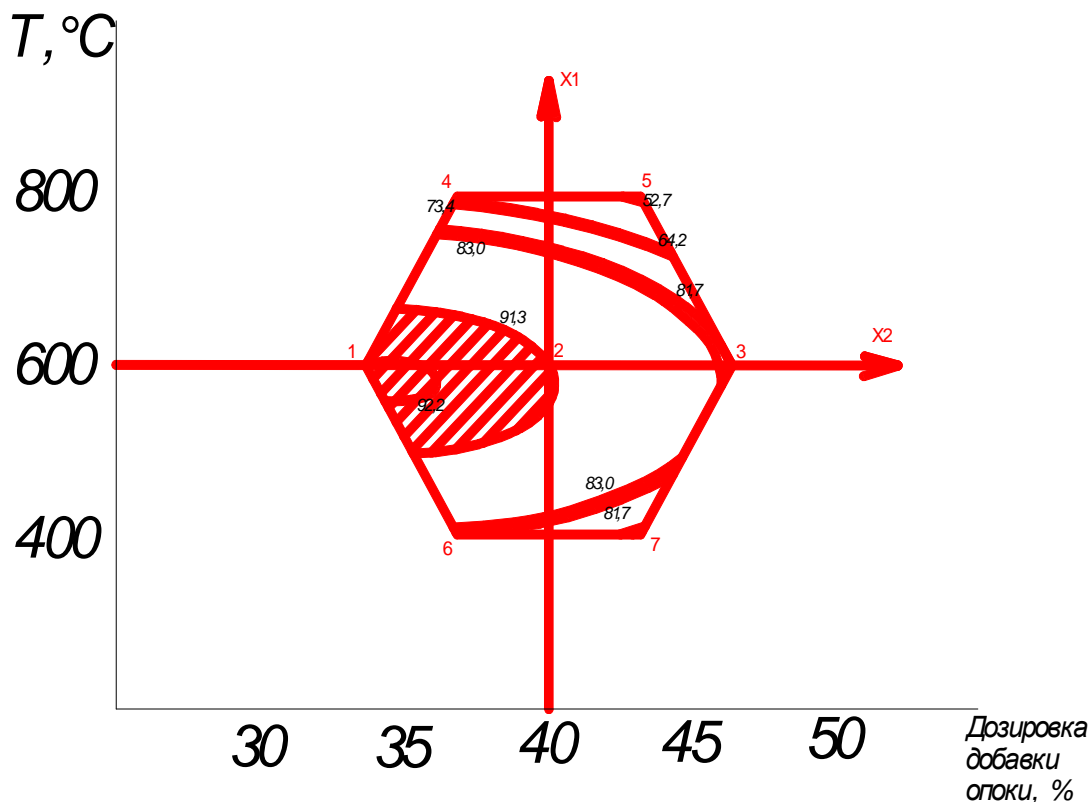
Для реализации эксперимента была использована карбонатная опока Масловского месторождения.

Перед обжигом опока подвергалась дроблению в щековой дробилке до полного прохождения через стандартное сито № 0,315. Обжиг производился в лабораторной муфельной печи. После обжига материал отправлялся на помол в дисковую вибрационную мельницу.

Время помола опоки определялось по тонкости помола, установленной путем промывки пробы через сито № 008, массой 50 г под струей воды. Остаток на сите измельченной пробы составлял менее 0,1 %.

Для изготовления образцов использовались формы-кубики с размером ребра 3 см. Уплотнение образцов осуществлялось на лабораторной виброплощадке. Формы с образцами подвергались тепловлажностной обработке по режиму (3+6+4) ч при температуре изотермического прогрева 80<sup>0</sup>С. По окончании пропаривания образцы извлекались и испытывались на сжатие на гидравлическом прессе мощностью 10 т.

По результатам испытаний было получено уравнение зависимости прочности цемента от дозировки опоки в его составе и температуры ее обжига. По уравнению были построены изолинии прочности в исследуемой факторной системе и в результате определена область оптимальных составов цемента с обожженной карбонатной опокой (рис. 2).



*Рис. 2. Графическая обработка результатов испытаний*

Экспериментально выявлено, что при введении в состав вяжущего тонкомолотой, обожженной при 500-600<sup>0</sup>С карбонатной опоки в количестве 30-40% активность практически не снижается по сравнению с бездобавочным цементом.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кузнецова Т. Новое испытание для цемента. Журнал «Технологии строительства» 2 (64). – М.: 2009
2. Котляр В.Д., Братский Д.И., Устинов А.В. Электронный научно-инновационный журнал «Инженерный вестник Дона»@2006-2012
3. Глекель Ф.Л. Физико-химические основы применения добавок к минеральным вяжущим. – Ташкент: Издательство «ФАН» Узбекской ССР, 1975
4. Шляхова Е.А., Акопян А.Ф., Мартемьянова Ю.Н. Использование опок Ростовской области в качестве минеральных добавок. Материалы Международной научно-практической конференции «Строительство-2010». – Ростов-на-Дону: 2010