

РЕГИОНАЛЬНЫЕ ЦЕОЛИТОВЫЕ ТУФЫ КАК ЭФФЕКТИВНЫЕ ДОБАВКИ К ЦЕМЕНТАМ

Т. Н. Смородинова, М. К. Котванова

Несмотря на многообразие строительных материалов, на сегодняшний день одним из самых востребованных в строительной практике остается цемент. Существует набор определенных эксплуатационных свойств, по которым оценивают качество цемента. Это в первую очередь прочность и время схватывания, устойчивость к различным температурам, устойчивость к коррозии. Получить цемент с заданными эксплуатационными свойствами можно путем изменения минерального состава цементного клинкера или введением специальных добавок. Однако эксплуатационные свойства увязаны друг с другом, и зачастую улучшение одного из свойств ведет к ухудшению другого. Например, *портландцемент не пригоден для работы в агрессивных средах, а глиноземистый цемент обладает пониженной морозостойкостью*. Научный и коммерческий интерес к созданию новых строительных материалов, обладающих комплексом важных и нужных для конкретных целей свойств, неуклонно растет. Поэтому актуальной остается задача поиска новых эффективных модифицирующих добавок к цементам, в том числе добавок природных минералов. В этом плане интерес представляют цеолитовые туфы, запасы которых на территории ХМАО-Югры составляют 64,4 тыс. тонн [9].

Целью работы является улучшение эксплуатационных свойств портландцемента путем введения добавки цеолитового туфа Люльинского месторождения ХМАО-Югры.

Объектом исследования явился портландцемент марки 500 (бездобавочный), фазовый состав которого известен [8]; в качестве добавки использовался природный цеолитсодержащий туф месторождения реки Большая Люлья ХМАО-Югры. Измельченные до фракций 1–2 мм и 60–100 нм образцы цеолитового туфа предоставлены фирмой ООО НПО «Интерлит» (г. Ханты-Мансийск). По внешнему виду это порошки зеленовато-серого и желто-коричневого цвета.

Методом рентгенофазового анализа изучен фазовый состав природного цеолитового туфа (дифрактометр фирмы PANalytical (Empyrean), напряжение на трубке составляло 50 кВ). В таблице 1 приведен фазовый состав исследуемого образца.

Таблица 1

Фазовый состав природного цеолитового туфа

Минерал	Формульный состав	Количественный состав фазы ($\pm 5\%$)
Кварц	SiO ₂	45
Клиноптилолит	KNa ₂ Ca ₂ Si ₂₉ Al ₇ O ₇₂ ·24H ₂ O	30
Гейландит	CaSi ₇ Al ₂ O ₁₈ ·6H ₂ O	10
Монтмориллонит	Al ₂ (OH) ₂ Si ₄ O ₁₀ ·nH ₂ O	8
Мусковит	KAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂	7

Основными компонентами цеолитового туфа являются кварц (45 %), клиноптилолит (30 %), гейландит (10 %), монтмориллонит (8 %), мусковит (7 %). Это многофазная система с достаточно высоким содержанием кварца. Из цеолитовых пород в ней содержатся клиноптилолит и гейландит. Монтмориллонит и мусковит являются представителями глинистых минералов.

Элементный состав природного цеолитового туфа установлен методом рентгенофлуоресцентного анализа (таблица 2) с использованием прибора EX-6600 SSD фирмы XENOMETRICS, Israel.

Элементный состав природного цеолитового туфа

Элемент	Массовые доли, %
C	0,41
O	47,49
Na	1,46
Mg	3,23
Al	8,67
Si	26,14
P	0,12
S	1,83
K	1,64
Ca	3,18
Ti	0,27
Mn	0,11
Fe	5,22
другие	3,23

Данные элементного анализа показывают, что подвижными ионными формами в цеолитовом туфе являются Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и анионы SO_4^{2-} , что согласуется с литературными данными для клиноптилолита [3], гейландита [4] и монтмориллонита [6].

Установленные фазовый и элементный составы природного цеолитового туфа характерны для используемых в мировой практике минеральных добавок к цементам [2].

Нами проведено исследование термической устойчивости цеолитового туфа в интервале температур 0–1000°C. Термограмма представлена на рисунке 1.

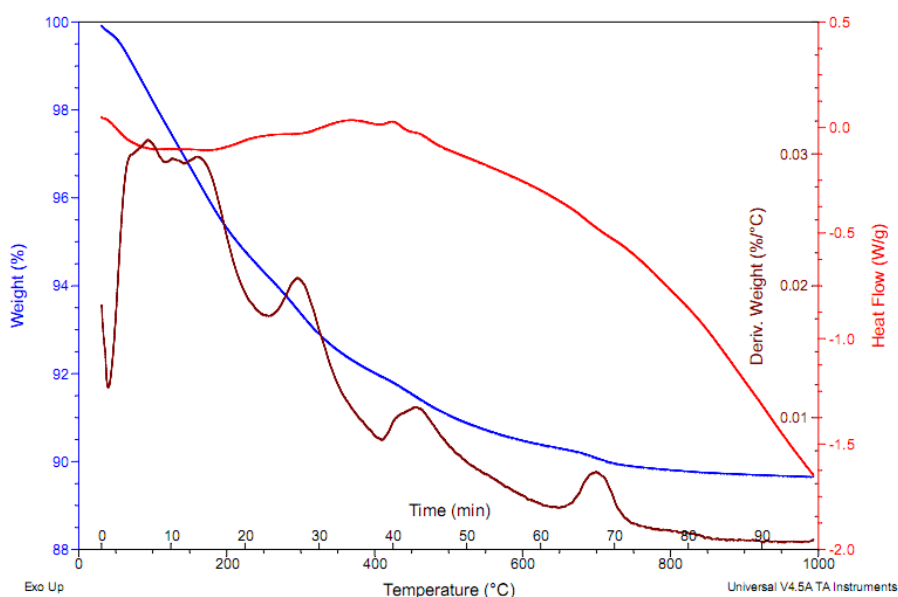


Рисунок 1 – Термограмма образца природного цеолитового туфа

Термическая устойчивость минерала – важная характеристика, позволяющая судить о возможности его использования в различных технологических процессах. По данным термического анализа можно заключить следующее: цеолитовый туф термически стабилен до

800°C, общая потеря массы образца составляет 9 %. Потеря массы обусловлена удалением цеолитной воды из каналов и полостей структуры цеолитов (клиноптилолита и гейландита), а также из межслоевых пространств глинистых минералов (мусковита, монтмориллонита). Вид кривой TG – плавный и непрерывный до 800°C. Эндотермический эффект на кривой ДТА при температуре 250–300 °С соответствует удалению цеолитной воды. Эндотермические эффекты при 400 °С и 650 °С отвечают дегидратации глинистых минералов, мусковита и монтмориллонита, что соответствует литературным данным [9]. Широкий эндотермический эффект при 800 °С связан с началом разрушения решетки мусковита. Полученные данные по термическому анализу показывают возможность использования цеолитового туфа в качестве добавки для приготовления жаростойких цементов.

Для оценки качественного состава и количественного содержания ионных подвижных форм прокаленный при 700 °С цеолитовый туф подвергали встряхиванию в статических условиях с водой при температуре 25 °С и соотношении масс твердой и жидкой фаз 1: 100 в течение 120 минут. Определение содержания ионов в растворе проводили на ионном хроматографе Metrohm «882 Compact IC plus» после отделения от твердой фазы центрифугированием. В таблице 3 представлены результаты по вымыванию (десорбции) ионов.

Таблица 3

Значения десорбции на природном цеолитовом туфе

Ион	Десорбция, ммоль/г
Na+	0,04
K+	0,01
Mg ²⁺	0,02
Ca ²⁺	0,04
SO ₄ ²⁻	0,12

Предварительные опыты по изучению ионообменных свойств и подвижных форм цеолитового туфа показали, что у прокаленного при 700 °С цеолитового туфа ионообменные свойства выражены сильнее. При нагревании происходит удаление молекул воды, прочно связанных с обменными катионами, что приводит к миграции катионов из одних позиций в другие. По этой причине ионный обмен в структуре прокаленного цеолита не испытывает затруднений как с термодинамической, так и с кинетической точки зрения.

Экспериментальные данные по вымыванию (десорбции) подвижных форм Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, SO₄²⁻ представлены в таблице 3. Именно эти подвижные ионные формы и именно в этих концентрациях будут участвовать в процессах гидратации и структурообразования в цементной смеси при использовании цеолитового туфа в качестве добавки.

Изучены ионообменные свойства прокаленного при 700 °С природного цеолитового туфа по отношению к ионам калия, магния, аммония. Ионный обмен изучался в статических условиях в растворе гидрокарбоната калия, сульфата магния и хлорида аммония с концентрацией 0,5 ммоль/л при температуре 25 °С и соотношении масс твердой и жидкой фаз 1:100 в течение 120 минут. Отбор проб осуществляли через каждые 5 минут в начале эксперимента и через каждые 30 минут – в конце.

Определение содержания ионов в пробах проводили на ионном хроматографе Metrohm «882 Compact IC plus» после отделения раствора от твердой фазы центрифугированием. Значения сорбции-десорбции представлены в таблице 4.

Таблица 4

Значение ионообменной сорбции на природном цеолите

Ионообменная сорбция	Na ⁺ → K ⁺	Na ⁺ → NH ₄ ⁺	Ca ²⁺ → Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻ → 2Cl ⁻
ммоль/г	0,04	0,15	0,04	0,13

Ионный обмен на цеолитовом туфе – это сложный, многокомпонентный процесс. Анализ полученных данных по ионообменной сорбции (таблица 4) показал, что на природном цеолитовом туфе осуществляется ионный обмен $\text{Na}^+ \rightarrow \text{K}^+$, $\text{Na}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$, $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$, кроме того, в ионном обмене принимают участие и анионы $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow 2\text{Cl}^-$. Можно констатировать, что минерал имеет химическое сродство к более крупным катионам K^+ и NH_4^+ .

Процесс твердения цемента сложный: протекает ряд последовательных или последовательно-параллельных процессов гидратации компонентов цемента, их гидролиза и формирования структур малорастворимых продуктов. Элементарными стадиями при этом являются смачивание, адсорбция, растворение, диффузия, зародышеобразование, полимеризация отдельных компонентов. Эти процессы протекают согласованно, но с различными скоростями, в результате чего один из процессов становится преобладающим, другие – затухают, что приводит к автоколебаниям в системе [5].

Зафиксировать автоколебательные процессы можно, исследуя электрохимическое поведение водно-цементной смеси. Электропроводность водно-цементных паст, ее изменение во времени является откликом на изменение концентраций ионных форм, а также количества и структуры свободной воды.

Для понимания роли добавки в процессе гидратации цемента нами измерена электропроводность цементного теста в присутствии цеолитового туфа (кондуктометр/концентратометр лабораторный АНИОН 4120). Полученные кинетические кривые представлены на рисунке 2.

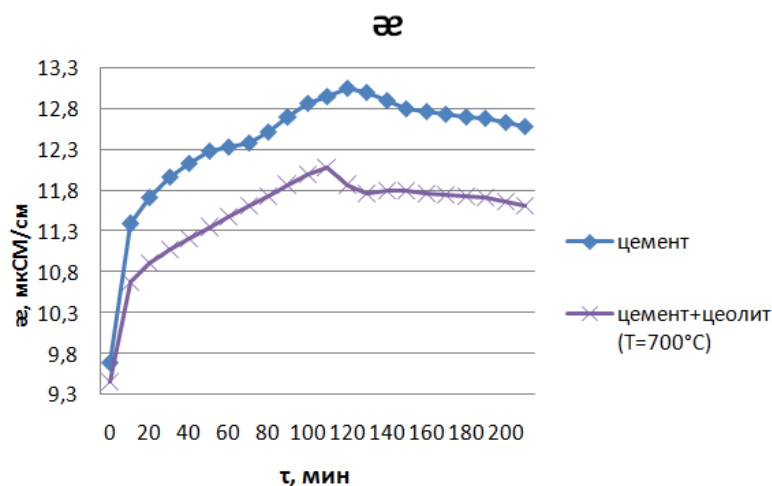


Рисунок 2 – Кинетика электропроводности цементной массы в процессе твердения

На кривых электропроводности с добавкой цеолитового туфа в нашем случае колебательных процессов не наблюдается, кривая электропроводности монотонно возрастает, затем уменьшается. Вероятно, это признак высокой степени самоорганизации системы, признак образования более устойчивых структур гидросиликатов кальция, приводящих к упрочнению цементного камня. Кривая электропроводности цемента без добавки возрастает ступенчато.

Электропроводность цемента с добавкой цеолитового туфа меньше, чем у цементной смеси без добавки, что может быть объяснено присутствием в добавке ионов Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , SO_4^{2-} , упорядочивающих структуру воды и уменьшающих подвижность протонов, что согласуется с литературными данными [7]. С другой стороны, цеолитовый туф может выступать как сорбент ионов, присутствующих в цементной смеси, что также может привести к уменьшению электропроводности.

Для определения времени схватывания цементного теста нами измерена pH цементного теста в присутствии цеолитового туфа (рН-метра цифровой S20-KMettlerToledo). Полученные кинетические кривые представлены на рисунке 3.

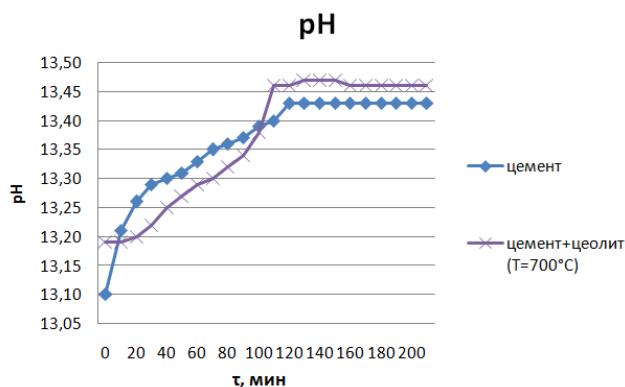


Рисунок 3 – Кинетика pH цементной массы в процессе твердения

В начальный период при взаимодействии минералов цемента с водой, pH системы возрастает вследствие повышения концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$, образующегося в результате гидролиза минералов цемента. Рост pH прекращается в момент схватывания цементного теста, которое наступает в момент пересыщения жидкой фазы относительно $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и его кристаллизации.

На основании полученных кинетических кривых определено начало схватывания цементного теста. Для цемента без добавок время схватывания составляет 120 минут, при введении добавки цеолитового туфа, прокаленного при 700°C , время схватывания сокращается до 110 минут.

Для цемента, содержащего добавку цеолитового туфа, схватывание происходит при более высоких значениях pH. Это можно объяснить взаимодействием обменных катионов цеолитового туфа Ca^{2+} и SO_4^{2-} с продуктами гидратации алюминатной фазы и образованием труднорастворимого гидросульфоалюмината кальция. При этом гидроксид-ионы преимущественно остаются в растворе, что приводит к повышению pH.

Гидросульфоалюминат кальция кристаллизуется в виде длинных иглоподобных кристаллов, заполняющих поры. Объем таких кристаллов почти в два раза больше, чем объем исходных продуктов реакции, что способствует повышению прочности и морозостойкости цементного камня.

Из анализа литературных данных [1] следует, что оптимальным количеством добавки является 5 %, дальнейшее увеличение количества добавки существенно снижает раннюю прочность цементного камня при сохранении показателей на уровне исходного образца. Цеолиты имеют жесткий каркас с развитой системой пор и каналов. Вероятно, часть воды сорбируется цеолитом, что приводит к дефициту затворяющей жидкости и неполному протеканию гидратационных процессов при высокой степени наполнения.

Определение предела прочности при сжатии и предела прочности на изгиб проводили на приборе Desttest 3310 Betonsystem, Czech Republic.

Результаты представлены в таблице 5.

Таблица 5

Кинетика прочности цементов с минеральными добавками

Возраст твердения (сутки)	Предел прочности на сжатие (± 1), МПа			Предел прочности на изгиб (± 1), МПа		
	Исх. цемент	Цемент с цеолитом фракцией 60–100 нм	Цемент с цеолитом фракцией 1–2 мм	Исх. цемент	Цемент с цеолитом фракцией 60–100 нм	Цемент с цеолитом фракцией 1–2 мм
1 сутки	18	18	–	4	4	4
7 суток	52	57	54	4	6	6
28 суток	53	64	61	5	6	6

Результаты исследования показали, что при введении 5 %-ной добавки цеолитового туфа фракции 60–100 нм предел прочности на сжатие в возрасте 28 суток увеличивается по сравнению с исходным цементом на 23 %. Прочность цемента с добавкой цеолитового туфа более крупной фракции не ниже прочности исходного цемента.

Литература

1. Makarov, Y. A. Use of mineral additives in the production of concrete [Text] / Y. A. Makarov // Perspective innovations in science, education, production and transport. – 2013. – С. 63–69.
2. Yilmaz, B. Properties of zeolitic tuff (clinoptilolite) blended Portland cement [Text] / B. Yilmaz, A. Ucar, B. Oteyaka, V. Uz // Building and environment. – 2007. – № 42. – Pp. 3808–3815.
3. Брек, Д. Цеолитовые молекулярные сита [Текст] / Д. Брек ; пер. с англ. – Москва : Мир, 1976. – 781 с.
4. Гречановская, Е. Е. Некоторые особенности фазообразования при дегидратации гейландита и клиноптилолита, связанные с микрогетерогенностью кристалла [Текст] / Е. Е. Гречановская, В. С. Мельников // Минералогический журнал. – 2006. – № 1. – С. 5–19.
5. Макридин, Н. И. Структурообразование и конструкционная прочность цементных композитов [Текст] / Н. И. Макридин, Е. В. Королев, И. Н. Максимова ; М-во образования и науки Росс. Федерации, ФГБОУ ВПО «Моск. гос. строит.ун-т». – М. : МГСУ, 2013. – 152 с. – ISBN 978-5-7264-0762-3.
6. Савоненков, В. Г. Глины как геологическая среда для изоляции радиоактивных отходов [Текст] / В. Г. Савоненков, Е. Б. Андерсон, С. И. Шабалев; Государственная корпорация по атомной энергии «РОСАТОМ» ФГУП НПО «Радиевый институт» им. В.Г. Хлопина. – Санкт-Петербург, 2012. – 215 с.
7. Самойлов, О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов [Текст] / О. Я. Самойлов. – Москва : Изд-во академия наук СССР, 1957. – 186 с.
8. Сертификат соответствия № РОСС RU.СЦ01.В00079 [Текст] ; срок действия с 10.03.16 по 10.03.17.
9. Смирнов, И. И. Цеолитсодержащие породы приполярного Урала – сырье для производства фильтров и сорбентов [Текст] / И. И. Смирнов // Вестник недропользователя Ханты-Мансийского автономного округа. – Екатеринбург: ООО «Издательский Дом «ИздатНаука-Сервис». – 1999. С. 56–58.
10. Хабас, Т. А. Термогравиметрический анализ силикатных материалов [Текст] / Т. А. Хабас, Е. А. Кулинич, Е. Ю. Егорова ; под общ. ред. В. А. Лотов. – Изд. ТПУ, 2007. – 20 с.