



Николаев А.П.



Кондращенко О.В.



Кондращенко В.И.

Николаев А. П., канд. техн. наук, инженер кафедры технологии строительного производства и строительных материалов, Харьковский национальный университет городского хозяйства имени А. Н. Бекетова

ул. Маршала Бажанова, 17, г. Харьков, 61002, Украина

☎ + (038) 0668605966 ✉ apnikolaev1946@gmail.com

Кондращенко О. В., д-р техн. наук, профессор, зав. кафедры технологии строительного производства и строительных материалов, Харьковский национальный университет городского хозяйства имени А. Н. Бекетова

ул. Маршала Бажанова, 17, г. Харьков, 61002, Украина

☎ + (038) 0503024822 ✉ zalesk@gmail.com

Кондращенко В. И., д-р техн. наук, профессор, кафедра строительные материалы и технологии, Российский университет транспорта (МИИТ)

☎ +7 (926) 2118417 ✉ kondrashchenko@mail.ru

A. Nikolaev, Kand. Tech. sciences,

Engineer of the Department of Technology of Building Production and Building Materials,

A. H. Beketov National University of Urban Economy in Kharkov, st. Marshal Bazhanov, 17, Kharkiv, 61002, Ukraine

☎ + (038)0668605966 ✉ apnikolaev1946@gmail.com

E. Kondrachenko, Dr. Tech. Sciences, Professor, head. Chair of Technology of Building Production and Building Materials, A. H. Beketov National University of Urban Economy in Kharkov,

st. Marshal Bazhanov, 17, Kharkiv, 61002, Ukraine

☎ + (038)0503024822 ✉ zalesk@gmail.com

V.Kondrashchenko, Dr. Tech. Sciences, professor of Department Building Materials and Technologies, Russian University of Transport (MIIT)

☎ +7(926)2118417 ✉ kondrashchenko@mail.ru

ОСОБЕННОСТИ СХВАТЫВАНИЯ ЦЕМЕНТА НА ОСНОВЕ КЛИНКЕРА СУХОГО СПОСОБА ПРОИЗВОДСТВА

ОСОБЛИВОСТІ ТУЖАВЛЕННЯ ЦЕМЕНТУ НА ОСНОВІ КЛІНКЕРА СУХОГО СПОСОБУ ВИРОБНИЦТВА

FEATURES SETTING OF CEMENT ON THE BASIS OF DRY METHOD OF MANUFACTURING

Анотация. Установлено наличие дополнительного механизма регулирования схватывания портландцемента на основе клинкера сухого способа производства, связанного с присутствием в его составе неусвоенного оксида кальция.

Ключевые слова: сухой и мокрый способ производства клинкера, водоотделение, сроки схватывания, клинкерные мономинералы, трикальциевый алюминат, двухводный гипс, этtringит.

Анотація. Встановлена наявність додаткового механізму регулювання строків тужавлення портландцементу на основі клінкера сухого способу виробництва, пов'язаного з вмістом у його складі незасвоєного оксиду кальцію.

Ключові слова: сухий і мокрий спосіб виробництва клінкеру, водовідділення, терміни тужавлення, клінкерні мономінерали, трикальцевий алюмініат, двуводний гіпс, етtringіт.

Annotation. The presence of an additional mechanism for regulating the setting time of Portland cement on the basis of clinker of the dry production method associated with the presence of unreacted calcium oxide in its composition has been established.

Keywords: dry and wet clinker production, water separation, setting time, clinker monominerals, tricalcium aluminate, two-water gypsum, ettringite.

Введение

Энергетическая целесообразность определила существующую тенденцию перехода производства портландцементного клинкера (ПЦК) с мокрого способа на сухой [1]. Динамика образования клинкерных минералов и формирования их структуры при этих способах имеет определенные отличия, связанные с разницей в уровне гомогенизации цементных сырьевых материалов и условий их обжига [2, 3]. Обозначенные отличия не могут не сказываться на свойствах получаемых цементов, особенно на начальных стадиях взаимодействия с водой, которые во многом определяют технологичность строительных и бетонных растворов, а также качество изделий на их основе [4].

Условия формирования клинкерных минералов при сухом способе производства могут сказываться и на поведении добавок регуляторов схватывания портландцемента (ПЦ), неоднозначное действие которых отмечали многие специалисты [5-7].

В связи с вышеизложенным, информация об особенностях, которые ПЦ приобрел в результате перехода способа производства ПЦК с мокрого на сухой может иметь практическое значение, как при его изготовлении, так и потреблении. Кроме того исследование структурообразующей способности ПЦ на основе ПЦК разного способа производства актуально и с позиции отсутствия на сегодняшний день единого мнения о механизме регулирования схватывания ПЦ при введении в его состав двухводного гипса [8, 9].

Цель исследования

Провести сравнительный анализ структурообразующих свойств портландцемента на основе клинкера сухого и мокрого способа производства.

Аппаратура, методы и материалы

Пластическую прочность цементного теста измеряли с помощью модифицированного авторами конусного пластометра [10]. Модификация, в основном, затрагивала повышение точности измерения глубины погружения в исследуемый материал конусного индентора, угол при вершине которого равнялся 30°.

Для сопоставления вяжущих свойств анализируемых цементов использовали твердомер. Между твердостью и пределом прочности на сжатие нет прямой связи, однако твердость, как и прочность – физико-механический параметр и по его изменению можно судить о динамике изменения прочности цементного камня. Сам метод не входит в перечень нормативных испытаний, однако доступность такого анализа и незначительное количество испытываемого материала делает его привлекательным для оперативного сравнительного контроля физико-механической активности вяжущих материалов. При определении твердости использовали твердосплавный конусный индентор с углом при вершине равным 90°, при усилии вдавливания 120 Н. Диаметр отпечатка от внедряемого индентора определяли с помощью измерительного микроскопа.

В процессе исследований использовали ПЦК мокрого (ПЦК_м) и сухого (ПЦК_с) способа производства, а также цементы на их основе, синтетические мономинералы С₃S, С₂S, С₄AF и С₃A, гипсовый камень (ГК), негашенную известь (СаО), полученную путем обжига при температуре 1100 °С тонкоизмельченной мраморной крошки, мел тонкодисперсный, кварцевую муку (α-SiO₂) с размером частиц не превышающих 50 мкм и лимонную кислоту (ЛК).

Дошиховку добавок к цементу и клинкеру, а также составление модельных смесей, осуществляли путем совместного доизмельчения исходных компонентов при одинаковых условиях.

Результаты исследования

При анализе влияния малых доз блокираторов гидратации на динамику схватывания ПЦ, авторы обратили внимание на ее неоднозначный характер для цементов на основе ПЦК_с и ПЦК_м.

На рисунке 1 приведены два типичных случая реакции ПЦ на введение малых доз лимонной кислоты, которую использовали как эффективный блокиратор гидратации. В обоих случаях тестировали цементы одного класса, а именно ПЦ II АШ 400 R, водоцементное отношение (В/Ц) составляло 0,27.

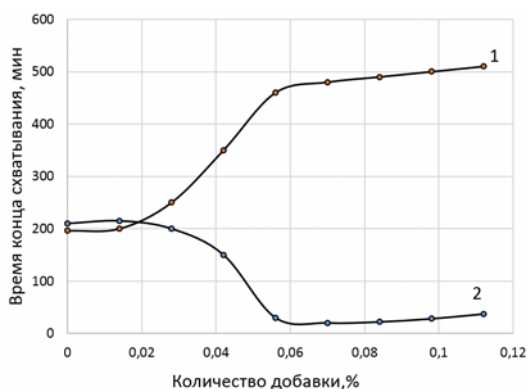


Рис. 1. Влияние ЛК на продолжительность схватывания ПЦ: 1 – ПЦ на основе ПЦК_с, 2 – то же, ПЦК_м

Из рисунка 1 видно, что вводимая добавка замедляет схватывание ПЦ на основе ПЦК_с и вызывает быстрое схватывание (наподобие «ложного») у ПЦ на основе ПЦК_м. Дополнительно проверяли действие и других замедлителей гидратации, таких как: сахар, калий-натрий виннокислый, а также пластификаторов ЛСТ и С-3. Все перечисленные добавки действовали аналогично ЛК. Влияние пластификаторов проявлялось в области их предельно допустимых концентраций, так, например, ПЦ на основе ПЦК_м показал «быстрый» при введении 0,25 % ЛСТ, а также 0,6 % С-3. При введении вдвое меньших доз этих пластификаторов такого эффекта не было. ПЦ на основе ПЦК_с показал нормальные сроки схватывания для всех предыдущих дозировок анализируемых пластификаторов.

В процессе выполнения настоящей работы авторами была исследована реакция на ЛК пяти цементов различных производителей, три из которых – на основе ПЦК сухого, а два – мокрого способа. Поведение цементов в зависимости от способа производства клинкера соответствовало характеру кривых на рисунке 1.

Наблюдаемый эффект обозначил различие в механизме регулирования схватывания ПЦ на основе ПЦК_с и ПЦК_м. Для выяснения причин такого поведения было проведено сравнение структурообразующей способности ПЦК производства Хайдебергцемента (сухой способ) и Евроцемента (мокрый). На рисунке 2 приведены пластограммы, описывающие динамику их схватывания.

Как видно из рисунка 2, ПЦК(м) схватывается практически сразу после затворения (кривая 1). Кривая 3 показы-

вает, что ПЦК(с) обладал практически нормальными сроками схватывания без введения специальных регуляторов (начало – 1,5, а конец – 3,5 часа). Начало и конец схватывания определяли согласно Е. Е. Сегаловой по времени достижения 150 и 500 кПа величины предельного напряжения сдвига цементного теста на приведенных пластограммах [11].

Сопоставление данных химического анализа исследуемых клинкеров показало, что их основное отличие заключалось в присутствии 1,5 % СаО_{св} в ПЦК Хайдебергцемента. Наличие неусвоенного оксида кальция в этом клинкере связано с ранее упомянутой спецификой сухого способа производства. Добавка свежееобожженного СаО в ПЦК_м (рис. 2, кривая 2) подтвердило замедляющее действие свободного оксида кальция, отмеченное еще в трудах L. Forsena, приведенных в сборнике по химии цементов под редакцией Х.Ф.У. Тейлора [8]. В тоже время введение едкого натра (NaOH) при затворении этого же ПЦК никакого влияния на динамику его схватывания не оказало. Отсюда следует, что действие СаО связано не только с проявлением его щелочных свойств.

Для определения влияния неусвоенного оксида кальция на поведение С₃A были проведены исследования структурообразующей способности мономинерала С₃A, помещенного в среду с разными кислотно-щелочными свойствами, а именно в пасту на основе тонкодисперсного диоксида кремния, а также мела и мела с дошиховкой 1,5 % СаО. Содержание С₃A во всех случаях составляло 9,0 % при водотвердом отношении (В/Т) – 0,27. На рисунке 3 приведены полученные результаты.

Анализ рисунка 3 показал:

- в кислой среде (кривая 1) гидратация С₃A вызывает быстрое схватывание анализируемой пасты;
- в слабощелочной среде углекислого кальция, схватывание замедляется. На кривой 2 имеются две характерных полочки, скорее всего связанные с инкубационными периодами взаимодействия С₃A с водой;
- при увеличении щелочных свойств среды за счет добавления СаО структурирование прекращается (кривая 3).

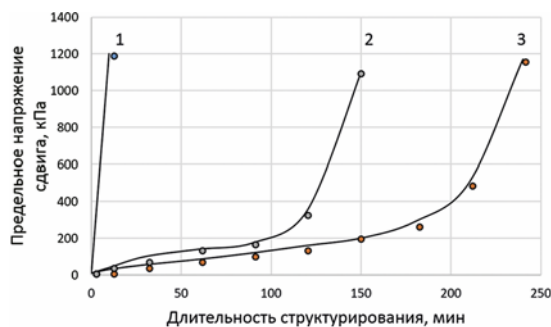


Рис. 2. Пластограммы ПЦК: 1 – Евроцемента, 2 – Евроцемента + 1,5 % СаО, 3 – Хайдебергцемента

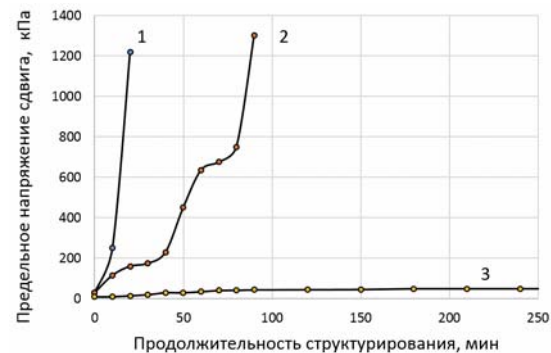


Рис. 3. Зависимость динамики гидратации С₃A от кислотно-щелочных свойств среды: 1 – диоксида кремния; 2 – карбоната кальция; 3 – карбоната кальция с негашеной известью

Дальнейшие исследования структурообразующих свойств алюминатной фазы продолжили в составе ПЦК из синтетических мономинералов (C₃S, C₂S, C₄AF и C₃A). На рисунке 4 показано различие в поведении этих клинкеров при взаимодействии с водой в зависимости от количества C₃A в их составе. Соотношение между C₃S, C₂S и C₄AF соответствовало 60/20/15 при В/Т = 0,32.

Проведенный анализ показал, что динамика схватывания искусственного ПЦК определяется как содержанием в нем C₃A, так и структурообразующей способностью остальной клинкерной матрицы, начало и конец схватывания которой составил около 2 и 6 часов, соответственно. Иными словами, схватывание ПЦ определяется поведением двух иерархических систем, более активной – алюминатной и менее активной – остальными клинкерными минералами. Достаточно медленный процесс взаимодействия клинкерных минералов с водой при отсутствии C₃A позволяет сделать уточнение о механизме регулирующего влияния этtringита на динамику схватывания ПЦ, которое заключается в том, что условия кристаллизации этого соединения могут иметь практическое значение для замедления схватывания ПЦ в большей степени на алюминатных участках поверхности его частиц.

Исследование регулирующего воздействия двуводного гипса на динамику структурообразования изначально проводили с ПЦ на основе ПЦК из синтетических мономинералов с содержанием C₃A = 6,0 %. На рисунке 5 приведены результаты этого анализа.

Далее, на рисунках 6 и 7 показаны результаты пластометрического анализа регулирующей способности ГК в цементах на основе ПЦК_м и ПЦК_с.

Как видно, практическое изменение регулирующего воздействия ГК на схватывание ПЦ на основе ПЦК из синтетических мономинералов (рис. 5) и – ПЦК_м (рис. 6) происходит в интервале его содержания до 1,5 %. После этого дополнительное количество вводимого ГК не оказывает значимого воздействия на сроки схватывания исследуемых ПЦ. В отношении ПЦ на основе ПЦК_с (рис. 7), где регулирование осуществляется ГК совместно с CaO_{св} видно, что основное участие в этом процессе принимает на себя неусвоенный оксид кальция.

Возвращаясь к упомянутому ранее неоднозначному влиянию малых доз блокираторов гидратации на динамику схватывания ПЦ на основе ПЦК сухого и мокрого способа производства (рис. 1) теперь можно отметить, что оно связано с наличием двух независимых регуляторов управления гидратацией C₃A в ПЦ на основе ПЦК_с. Блокирующие добавки влияют только на этtringитовый регулятор гидратации, поэтому у ПЦ на основе ПЦК_м возникает «быстряк», а у ПЦК_с в результате действия дополнительного регулятора на основе CaO_{св} схватывание происходит медленно. Сам механизм, препятствующий в этих случаях проявлению регулирующих свойств этtringита, может быть связан с влиянием блокираторов на растворимость двуводного гипса и требует дополнительного исследования.

Содержания ГК в цементе определяет не только сроки его схватывания, но и другие строительно-технические свойства. В связи с этим были проведены исследования по определению влияния количества гипса на водоотделение и физико-механическую активность ПЦ на основе ПЦК_м и ПЦК_с. Динамику водоотделения сопоставляли с возрастающей со временем толщиной слоя воды над цементной суспензией с В/Ц = 1. Ее значение выражали в процентах по отношению изначальной толщины слоя самой суспензии. Физико-механическую активность оценивали по твердости цементного теста на 3 сутки его вызревания.

Из рисунка 8 видно, что величина водоотделения ПЦ на основе ПЦК_с практически не зависит от содержания в нем ГК. Введение в состав ПЦ бентонитовой глины улучшает анализируемый показатель практически вдвое.

На рисунке 9 приведены результаты водоотделения ПЦ на основе ПЦК_м. Сопоставление рисунков 8 и 9 показало, что водоотделение ПЦ на основе ПЦК_м существенно меньше, чем у его предыдущего аналога. Влияние содержания ГК на величину водоотделения также не прослеживается. Прекращение водоотделения после 30 минут экспозиции исследуемой суспензии (рис. 9, кривая 1) связано с проявлением «быстряка» у ПЦК_м без гипсовой добавки.

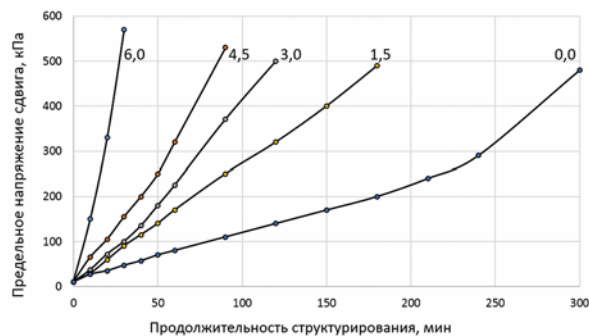


Рис. 4. Пластограммы клинкеров на основе синтетических мономинералов (цифры возле кривых показывают содержание C₃A, %)

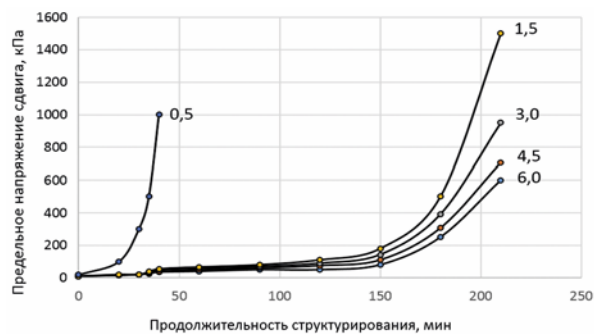


Рис. 5. Пластограммы ПЦ на основе ПЦК из мономинералов (цифры возле кривых соответствуют содержанию ГК в ПЦ, %)

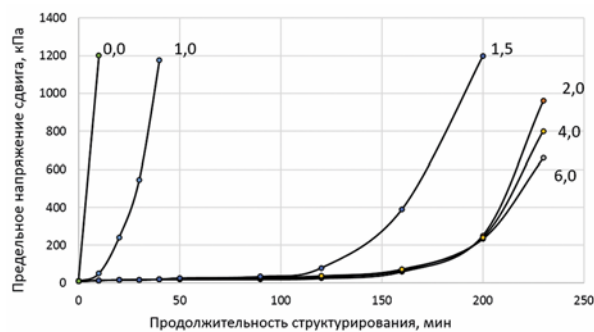


Рис. 6. Пластограммы цементного теста на основе ПЦК_м (цифры возле кривых соответствуют содержанию ГК в ПЦ, %)

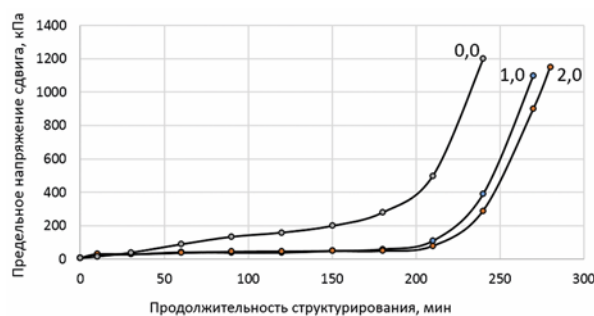


Рис. 7. Пластограммы цементного теста на основе ПЦК_с (цифры возле кривых соответствуют содержанию ГК в ПЦ, %)

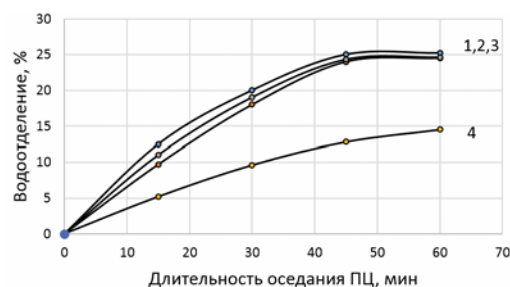


Рис. 8. Динамика водоотделения цементов на основе ПЦК_с: 1, 2, 3 – ПЦ с содержанием ГК 0,0; 3,0 и 6,0 %; 4 – ПЦ с добавкой 6,0 % сухой бентонитовой глины

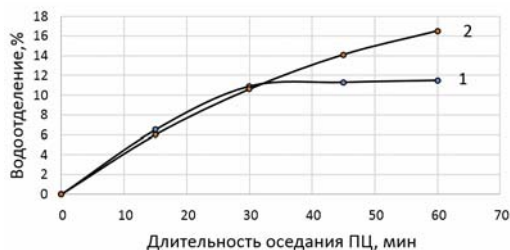


Рис. 9. Динамика водоотделения цемента на основе ПЦК_м: 1 – содержание ГК 0,0 %; 2 – то же, 6,0 %

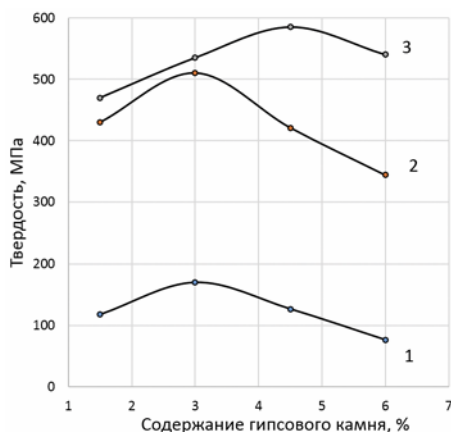


Рис. 10. Зависимость 3-х суточной твердости ПЦ от содержания ГК в его составе: 1 – ПЦ на основе ПЦК из мономинералов; 2 – ПЦК_с Хайдельбергцемента; 3 – ПЦК_м Евроцемента

На рисунке 10 показаны сравнительные результаты физико-механической активности ПЦ, на основе ПЦК различного способа производства.

Обращает на себя внимание, что показатели по водоотделению и физико-механической активности у ПЦ на основе ПЦК_с были хуже по отношению его аналога на основе ПЦК_м несмотря на более тонкий помол клинкера сухого способа производства (удельная поверхность составляла 290 и 260 м²/кг, соответственно). По мнению авторов такие результаты связаны с 6,0 % незавершенности алитообразования в анализируемом ПЦК сухого способа производства, о чем свидетельствует присутствие 1,5 % СаО_{св} в его составе.

Дополнительно можно отметить, что установленный в этой работе оптимум 5,0 % содержания гипсового камня для проявления максимальной физико-механической активности ПЦ на основе ПЦК(м), практически совпал с аналогичным показателем, полученным по результатам стандартных 28 суточных испытаний [12].

Выводы

Регулирование сроков схватывания портландцемента на основе клинкера сухого способа производства происходит как за счет этtringита, так и неусвоенного оксида кальция. Экранирующее действие этtringита по отношению допуста воды затворения имеет практическое значение для регулирования сроков схватывания ПЦ в основном на алюминатной части поверхности частиц минералов ПЦК.

Для достижения стандартных сроков схватывания цемента при использовании клинкера как сухого, так и мокрого способа производства достаточно 1,0 % гипсового камня в пересчете на SO₃.С позиции проявления максимальной вяжущей способности ПЦ на основе клинкера сухого и мокрого способа производства необходимо около 1,5 и 2,5 % SO₃, соответственно. Содержание ГК в ПЦ на основе клинкера мокрого и сухого способа производства не оказывает прямого влияния на величину их водоотделения.

Малые дозы лимонной кислоты можно использовать для тестирования наличия свободного оксида кальция в составе клинкера или готового цемента.

Литература:

1. Михин А. С. Сравнение эффективного производства цемента на ОАО «Серебряковцемент» по мокрому, полусухому и сухому способам / А. С. Михин // Alitinform: Цемент. Бетон. Сухие смеси. – СПб. : АлитИнформ, 2015. – № 4–5 (40). – С. 40–47.
2. Классен В. К. Технология и оптимизация производства цемента: краткий курс лекций / В. К. Классен. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2012. – 308 с.
3. Хвостенков С. И. Сравнительные технико-экономические показатели сухого и мокрого способов производства портландцемента / С. И. Хвостенков // Строительные материалы. – М. : Рекламно-издательская фирма Стройматериалы, 2005. – № 5. – С. 16–20.
4. Щеткова Е. А. Процессы структуро- и фазообразования в системе «вяжущее вещество (цемент) – вода – заполнитель» и их влияние на свойства бетона / Е. А. Щеткова, Р. В. Севастьянов // Вестник пермского национального исследовательского политехнического университета. Прикладная экология. Урбанистика. – Пермь : Пермский национальный исследовательский политехнический университет, 2014. – № 4 (16). – С. 48–58.
5. Тараканов О. В. Перспективы применения комплексных добавок в бетонах нового поколения / О. В. Тараканов, В. И. Калашников // Известия казанского государственного архитектурно-строительного университета. – Казань : Казанский государственный архитектурно-строительный университет, 2017. – № 1 (39). – С. 223–229.
6. Артамонова О. В. Изучение процессов раннего структурообразования модифицированного цементного камня / О. В. Артамонова, Н. А. Верлина, В. Н. Кретьнина // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. – Воронеж, 2016. – № 1(12). – С. 3–8.
7. Даннерт Т. А. Влияние лигносульфонатных пластификаторов на гидратацию СзА / Т. А. Даннерт, Г. Юстнес, М. Р. Гейкер, Р. А. Лаутен // Цемент и его применение. – СПб. : Ж-л Цемент, 2016. – № 3. – С. 76–80.
8. Тейлор Х. Ф. У. Химия цементов / под ред. Х. Ф. У. Тейлора. – М. : Стройиздат, 1969. – 501 с.
9. Тейлор Х. Ф. Химия цемента / Х. Ф. Тейлор. – М. : Мир, 1996. – 660 с.
10. Kondrashchenko V. I. Control of cement grout plastic properties / V. I. Kondrashchenko, A. P. Nikolaev, E. V. Kondrashchenko // International Scientific Conference «Far East Con». – Vladivostok, October, 2–4, 2018. – С. 31–36.
11. Сегалова, Е. Е. Возникновение кристаллизационных структур твердения и условия развития их прочности / Е. Е. Сегалова, П. А. Ребиндер // В кн. : Новое в химии и технологии цемента. – М. : Госстройиздат, 1962. – С. 202–213.
12. Дрожжин, А. Х. Влияние дозировки гипса при помолу цемента на его физико-механическую прочность / А. Х. Дрожжин, Ф. В. Бажанов, М. В. Строганов // Вестник международной академии системных исследований. Информатика, экология, экономика. – М. : Международная академия системных исследований (МАСИ), 2014. – Т. 16. – № 1. – С. 37–40.