

*к.т.н. Яцына В.Н.,
Поддубный С.В.
(ДонГТУ, г. Алчевск, Украина)*

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД В ПРОИЗВОДСТВЕ СИЛИКАТОБЕТОННЫХ ИЗДЕЛИЙ

Вивчено та проаналізовано науково-технічну інформацію про позитивну роль карбонату кальція у складі сировинних сумішей. Описано механізм взаємодії карбонату кальція з іншими мінералами при формуванні структури силікатобетону. Наведено результати експерименту на різноманітних видах вапняку.

Ключові слова: карбонат кальцію, силікатобетон, вапняно-вапнякові суміші.

Изучена и проанализирована научно-техническая информация о положительной роли карбоната кальция в составе сырьевых смесей. Описан механизм взаимодействия карбоната кальция с другими минералами при формировании структуры силикатобетона. Приведены результаты эксперимента с различными видами известняка.

Ключевые слова: карбонат кальция, силикатобетон, известково-известняковые смеси.

При разработке горных пород в карьерах и добыче природного камня (известняка, ракушечника, мрамора и т.д.) в отвалах скапливается большое количество отходов. Так, при производстве известково-ракушечных стеновых камней отходы составляют от 45% исходной массы, а при добыче и обработке мрамора - до 60 % [1].

Использование пылевидных и мелких фракций отходов камнеобработки в технологии производства строительных материалов и изделий не требует дополнительных трудозатрат и поэтому экономически выгодно. Попутно решаются экологические проблемы: снижается до минимума запыление воздушного бассейна, сохраняются большие земельные угодья.

В многочисленных публикациях говорится о положительном влиянии карбонатных пород на свойства автоклавного и неавтоклавного цементного камня. В научно-исследовательских работах описывались преимущественно пары: карбонаты - портландский клинкер, а в заводских - карбонаты - воздушная известь.

Добавление карбонатных пород различного происхождения в сырьевые смеси положительно влияет на свойства готовой продукции силика-

тобетонных изделий. На Херсонском заводе силикатного кирпича разработана и внедрена технология по переработке мелкой фракции щебня известняка (0-20 мм), который направляется на приготовление силикатной массы и включается в технологию на линии песка (речного кварцевого) [2]. Добавка известнякового щебня в сырьевую смесь позволила одновременно снизить расходы основного сырья (песка) на 7-8%, улучшить формуемость смеси; повысить прочность сырца, стабилизировать работу прессов, улучшить внешний вид продукции, уменьшить техногенное воздействие на окружающую среду.

Причина повышения качества (прочности, морозостойкости и др.) не до конца ясна. В научных работах это объясняется формированием более прочной структуры цементного камня [3] либо образованием в цементном камне гидрокарбоалюминатов [4,5] и гидрокарбонатов. Государственным НИИ строительных материалов и изделий была предложена сырьевая смесь для изготовления строительных изделий [6] на основе гипсового вяжущего (26-32%), топливного шлака (19-23%), промывных вод технологических линий производства поливинилацетатных дисперсий (2-6 %) и отхода известнякопильника (19-23%) фракции 0.14-5.0 мм. Мнения о причине повышения прочности образцов на 20% и коэффициента конструктивного качества на 20% авторы не высказывают. Как можно предположить (по данным авторов), это связано с увеличением пластичности смеси, что привело к снижению водопотребности и, следовательно, к увеличению плотности структуры. Последнее подтверждается ростом объемной массы.

В [7] предложено вяжущее, получившее название цемент Триефа, изготовленное на основе золы-уноса и известняка. Этот цемент характеризуется пониженным тепловыделением при твердении, высокой стойкостью в морской воде и способностью длительно сохранять свою активность при хранении. Объяснение причин этих качеств отсутствует.

Известен эффект увеличения предела водонепроницаемости бетонов при введении в них в качестве заполнителя (как мелкого, так и крупного) промытых фракций из механически прочных известняков, например, скрытокристаллических.

Возможно, это происходит вследствие более плотного (не исключено, эпитоксического) контакта продуктов гидратации портландцемента на чистой поверхности карбонатного заполнителя. Говорить об образовании неких гибридных силикато-карбонатных минералов без научных фактов неправомерно.

Благотворное влияние карбонатов на строительные свойства изделий описано в иностранных источниках. Так, в [8] для увеличения водонепроницаемости пенобетона предлагается смесь из смолы и заполнителя в соотношении 0.5 : 4.0. При этом берут синтетические смолы (акриловую,

бутадиенстирольную, хлорвиниловую и др.), а в качестве заполнителя силикаты кальция, кварцевый песок, перлит, вермикулит и карбонат кальция. Положительная роль карбоната кальция в подобных публикациях научно не объясняется.

Предполагается, что между карбонатом кальция и кремнеземом возможна реакция. Сравнивая энергии активации, изучали влияние условий помола SiO_2 и CaCO_3 на кинетику реакции между ними. Наименьший уровень энергии активации процесса взаимодействия установлен для смесей, полученных при совместном помоле. Результаты сравнения энергий активации соответствуют данным, полученным с помощью дифференциального термического анализа.

Карбонат магния аналогично карбонату кальция участвует в формировании структуры цементного камня. При использовании в качестве заполнителя доломита происходит химическое взаимодействие его с продуктами гидратации цемента [5]. По мнению авторов, вначале идет доломитизация, а затем образующейся карбонат кальция взаимодействует с гидроалюминатом кальция и в результате получается гидрокарбоалюминий кальция.

На примере карбонатных цементов показана целесообразность использования карбонатных добавок в цементах, особенно при их отдельном измельчении, и клинкера [9]. Рассматривая процессы гидратации карбонатных цементов, роль отдельных клинкерных минералов и вещества добавок, авторы констатируют наличие активной роли карбонатов в составе портландцементного камня.

Карбонаты влияют на процесс гидролиза клинкерных минералов каталитически. В [4] с помощью калориметрического, кондуктометрического, рентгеновского анализов, а также сканирующей электронной микроскопии исследовали процесс гидратации монокальциевого алюмината СА в присутствии CaCO_3 , применяемого в качестве заполнителя.

Соотношения СА: CaCO_3 в опыте были 50:50, 82.6:17.4 и 90:10. Установлено, что добавление карбоната кальция значительно влияет на способность моноалюмината кальция взаимодействовать с водой и получены продукты гидратации, в основном гидрокарбоалюминат кальция, CAH_{10} и CAH_8 . Гидроксид алюминия практически не выделялся.

Опыты проводили на трех видах карбоната кальция: аналитически чистого CaCO_3 , оолитового природного известняка и арагонита. Известняк измельчали до частиц размером менее 160 мкм, то есть до тонины портландцемента. Каждый из названных карбонатов по-разному влияет на кинетику гидратации моноалюмината кальция и структуру новообразований.

В [10] было изучено взаимодействие при температурах 100-200⁰ С свежесажженного CaCO_3 со щелочно-кремнеземистыми растворами, по-

лученными при гидротермальной обработке алюмосиликатных пород при $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 0.25:3.50$. В результате реакции был получен осадок с соотношением $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ до 3.63 и величиной потерь при прокаливании 34.77%, причем содержание SiO_2 в фильтрате уменьшилось от 60.12 до 2.25%.

Катализом хорошо объясняются преобразования в цементном тесте и затем в цементном камне, но его механизм остается неисследованным.

На основании экспериментальных данных установлено, что карбонатные добавки интенсифицируют процессы твердения портландцемента, граншлака и шлакопортландцемента [3]. По мнению авторов, механизм их действия заключается не только в формировании более плотной структуры цементного камня, но и в кристаллизации гидросиликатов кальция с высокодисперсными кремнекислородными анионами, имеющими высокие прочностные свойства.

Итак, в известково-цементных растворах на кварцевом песке и других кремнеземистых заполнителях роль карбонатной добавки хорошо угадывается и прослеживается. В жидкой фазе цементного теста гидролизные известь и кремнезем, рекомбинируясь, дают новообразования с кристаллическими решетками, захватившими отдельные структурные элементы карбонатов кальция и магния. Видимо, прочностные показатели таких смешанных новообразований выше, чем у чистых, то есть без карбонатов. Так, силикатный кирпич с карбонатной добавкой почти вдвое прочнее, чем без добавки.

Вызывает сомнение существование гидрокарбонатов кальция и магния как таковых в целом, так и в качестве связующих веществ, в частности. Карбонаты практически нерастворимы в воде (возможно, растворимы в известковой).

Авторами этой статьи проведены эксперименты с составами, в которые входило максимальное количество карбонатной составляющей. Методом полусухого прессования были приготовлены образцы из известипушонки и мытых известняков: известняка-ракушечника, оолитового и скрытокристаллического. Известняки имели различную структуру и механическую прочность. Соотношение известь : известняк составляло 10:90. Известняк дробили до полного прохождения через сито с размером ячеек 1.25 мм. Таким образом, известняк был представлен как песчаной, так и цементной фракциями.

Образцы пропаривали или автоклавировали при 0.8 МПа. Все образцы вспучивались с растрескиванием. Говорить о химической пассивности известково-известняковых смесей нельзя, так как наблюдалось неравномерное изменение объема, что и привело к появлению трещин. Представляет научный и практический интерес исследование фазового состава новообразований, приведших к этому. Проведение рентгеновского, микроскопического и др. исследований структуры полученных продукта и си-

ликатобетонных образцов будет способствовать научному обоснованию положительной роли карбонатных пород в производстве силикатобетонов. Это позволит увеличить долю известнякового компонента в автоклавных изделиях и улучшить экологическую обстановку в местах добычи горных пород.

Выводы. Увеличение доли карбоната кальция в автоклавных изделиях, из силикатобетона, даст возможность снизить их себестоимость и частично решить экологические проблемы, возникающие при добыче и обработке пород содержащих карбонат кальция.

Библиографический список

1. Долгарев Д.В. Вторичные сырьевые ресурсы в производстве строительных материалов. Физико-химический анализ: Справ. пособие. - М.: Стройиздат, 1990. - 456 с.

2. Информационный листок о передовом производственно-техническом опыте/Херсон. межотрасл. терит. центр НТИ. - Херсон, 1989. - № 89-042 : Силикатный кирпич с использованием отходов известняка/Сост. Е.П.Романова - 3 с.

3. Темашев В.В., Кожемякин П.Т. Влияние добавок карбонатов кальция и магния на процессы гидратации портландцемента/ /Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д.И.Менделеева. - 1981. -№ 118. - С. 27-29.

4. Negro Alfredo, Bachiorrini Alessandro, Murat Michel. Interaction, in aqueous medium, between calcium carbonate and monocalcic aluminate/ /Cemento. - 1981. – Vol 78, N9 2. - P. 71-80.

5. Худяков А.И. К вопросу о влиянии доломитового заполнителя на гидратацию цемента/ / Строительные материалы из попутных продуктов промышленности. - Л., 1981. - С. 45-48.

6. А.с. 129148 СССР, МКИ С 04 В 28/14. Сырьевая смесь для изготовления строительных изделий/М.Т. Ларионов, Ю.Н.Червяков, И.Н. Микатюк, П.К. Лазарюк. - Оpubл. 28.02.87, Бюл. № 8.

7. Обзор по строительным материалам / ВНИИТПИ: - 1990. - № 2.

8. Заявка 55-121987 Япония, МКИ³ С 04 В 41/32. Способ изготовления водонепроницаемого пенобетона / Окада Химихито. - Оpubл. 19.09.80.

9. Тимашев В.В.; Колбасов В.Н. Свойства цементов с карбонатными добавками/ /Цемент. - 1981. - № 10. – С. 17-18.

10. Сафарян А.М., Манучарян А.С., Корнеев В.И. Изучение процесса взаимодействия карбоната кальция с карбонатосодержащим щелочнокремнеземистым раствором/ / Арм. хим. журн. - 1981. - Т. 34, № 7- С. 599-600.

Рекомендовано к печати д.т.н., проф. Дроздом Г.Я.