

2-28-2020

FEATURES OF HYDRATION PROCESS, STRUCTURE FORMATION AND CURING PROCESSES OF MONO AND POLYMINERAL CEMENT IN THE PRESENCE OF ADDITIVES OF SOLID WASTE OF SODA PRODUCTION

Nargis Shamadinova

Tashkent Chemical-Technological Institute, Uzbekistan, Nargisxon@mail.ru

Gulnora Abdukadirovna Tokhtakhunova PhD

Tashkent chemical and technology institute, gulnora_abdu@mail.ru

Temur Azimovich Atakuziev

Tashkent Chemical-Technological Institute Адрес: 32,Alisher Navoi st.,100011 Tashkent city, Republic of Uzbekistan

Shakhnoza Saidanvarovna Rakhimjanova

Tashkent Chemical-Technological Institute Адрес: 32,Alisher Navoi st.,100011 Tashkent city, Republic of Uzbekistan, shakn76@mail.ru

Electronic and audio works at: <https://uzjournals.edu.uz/ijctcm>



Part of the [Complex Fluids Commons](#), [Controls and Control Theory Commons](#), [Industrial Technology Commons](#), [Other Chemical Engineering Commons](#), and the [Process Control and Systems Commons](#)

Recommended Citation

Shamadinova, Nargis; Tokhtakhunova, Gulnora Abdukadirovna PhD; Atakuziev, Temur Azimovich; and Rakhimjanova, Shakhnoza Saidanvarovna (2020) "FEATURES OF HYDRATION PROCESS, STRUCTURE FORMATION AND CURING PROCESSES OF MONO AND POLYMINERAL CEMENT IN THE PRESENCE OF ADDITIVES OF SOLID WASTE OF SODA PRODUCTION," *Chemical Technology, Control and Management*. Vol. 2020 : Iss. 1 , Article 2.

Available at: <https://uzjournals.edu.uz/ijctcm/vol2020/iss1/2>

This Article is brought to you for free and open access by 2030 Uzbekistan Research Online. It has been accepted for inclusion in Chemical Technology, Control and Management by an authorized editor of 2030 Uzbekistan Research Online. For more information, please contact sh.erkinov@edu.uz.



ISSN 1815-4840

CHEMICAL TECHNOLOGY. CONTROL AND MANAGEMENT

2020, №1 (91) pp.05-10

International scientific and technical journal
journal homepage: <https://uzjournals.edu.uz/ijctcm/>



Since 2005

UDC 666.942

FEATURES OF HYDRATION PROCESS, STRUCTURE FORMATION AND CURING PROCESSES OF MONO AND POLYMINERAL CEMENT IN THE PRESENCE OF ADDITIVES OF SOLID WASTE OF SODA PRODUCTION

Shamadinova Nargiz¹, Tokhtakhunova Gulnora Abdurakhimovna², Atakuziev Temur Azimovich³,
Rakhimjanova Shakhnoza Saidanvarovna⁴

^{1,2,3,4}Tashkent Chemical-Technological Institute

Адрес: 32, Alisher Navoi st., 100011 Tashkent city, Republic of Uzbekistan

E-mail: ¹nargisxon@mail.ru,

E-mail: ²gulnora_abdu@mail.ru;

E-mail: ⁴shaku.76@mail.ru.

Abstract: The influence of the additive of solid waste of soda production (SWSP) on the content of β - C_2S and C_3S in cement studied. It was found that SWSP affects the density of the aluminum-containing minerals C_3A and C_4AF , in addition, in the presence of gypsum, their plasticizing properties improved. The introduction of SWSP additives during grinding of clinker intensifies the grinding process and made it possible to obtain a more plastic cement. It was proved that SWSP with $CaCl_2$ content can be used as an additive to concrete and cement mortars - this has significantly improved the manufacturability and performance properties of cement-containing materials.

The effectiveness of SWSP significantly depends on the content of alite in cement: the more it is, the lower the effect of plasticization and water reduction. The optimal dosage of SWSP is 10-20 mass. % The addition of inorganic electrolyte of calcium chloride and their components showed good results in plasticization and water reduction. The main practical result is the possibility of obtaining high-quality cement materials (concrete) with significant additives of complex SWSP using simple technological means and based on ordinary cements.

Keywords: water content, dispersed phase, plasticizing properties, aluminum-containing minerals, content of ingredients, cement, concrete, hardening time, silicate materials, model systems.

Аннотация: Сода ишлаб чиқаришининг қаттиқ чиқиндисини (СҚЧ) цемент таркибидаги β - C_2S ва C_3S ларнинг миқдорига бўлган таъсири ўрганилган. СҚЧнинг C_3A ва C_4AF алюмотаркибли минераллар куюқлигига таъсир этиши ҳамда гипс иштирокида уларнинг пластик хоссалари яхшиланиши аниқланган. Клинкерна майдалаш давомида СҚЧни қўйиши майдалаш жараёнини фаоллаштириши ва пластиклиги янада юқори сифатли цемент олиши имконини беради. $CaCl_2$ таркибли СҚЧни бетон ва цемент эритмаларига қўшимча сифатида ишлатиши мумкинлиги исботланган, натижада уларнинг технологик ва фойдаланиши хусусиятлари янада яхшилланган.

СҚЧнинг фаоллиги цементдаги алит миқдорига боғлиқ: унинг миқдори қанчалик катта бўлса, цементнинг пластификациялаши ва сув редуциялаши хусусияти шунчалик паст бўлади. СҚЧни оптимал миқдори 10-20 масс. % ни ташиқил этди. СҚЧ нинг таркибидаги калций хлор ноорганик электролит ва уни ташиқил қилувчилари пластификациялаши ва сув редуциялаши хусусиятларига ижобий таъсир этади. Олиб борилган тадқиқотларнинг амалий натижаларидан бири – СҚЧ ни қўйиб, юқори сифатли цемент материалларни олишидир.

Таянч сўзлар: сув миқдори, дисперс фаза, пластик хоссалар, алюмотаркибли минераллар, ингредиентлар таркиби, цемент, бетон, қотиши муддати, силикатли материаллар, модели тизимлар.

Аннотация: Исследовано влияние добавки твердого отхода содового производства (ТОСП) на содержание β - C_2S и C_3S в цементе. Установлено, что ТОСП влияют на густоту алюмосодержащих минералов C_3A и C_4AF , кроме того, в присутствии гипса улучшаются их пластифицирующие свойства. Введение твердого отхода содового

производства в качестве добавки при помоле клинкера интенсифицировал процесс измельчения и дал возможность получить более пластичный цемент. Доказано, что ТОСП с содержанием хлористого кальция можно использовать как добавку к бетонам и цементным растворам - это значительно улучшило технологичность и эксплуатационные свойства цементосодержащих материалов.

Эффективность ТОСП существенно зависит от содержания алита в цементе: чем его больше, тем ниже эффект по пластификации и водоредуцированию. Оптимальная дозировка ТОСП - 10-20 масс. %. Добавка неорганических электролита хлористого кальция и их составляющих показали хорошие результаты по пластификации и водоредуцированию. Основным практическим результатом является возможность получения цементных материалов (бетонов) высокого качества при значительных добавках комплексной ТОСП простыми технологическими средствами и на основе рядовых цементов.

Ключевые слова: водосодержание, дисперсная фаза, пластифицирующие свойства, алюмосодержащие минералы, содержание ингредиентов, цемент, бетон, сроки схватывания, силикатные материалы, модельные системы.

Введение

Производство соды предполагает образование различных отходов, которые необходимо утилизировать. В этом направлении проводились различные исследования и одним из перспективных - является использование их в производстве строительных материалов [1]. Данная работа посвящена изучению влияния твердых отходов содового производства (ТОСП) на процессы гидратации, структурообразования и твердения полиминеральных цементов.

Методы исследования и полученные результаты

При проведении исследований определено, что добавка 1 масс. % ТОСП существенно влияет на нормальную густоту силикатных материалов – вследствие различной гидратационной активности повышается содержание β - C_2S на 20-23 % , а C_3S на 30-31%. Алюмосодержащие минералы C_3A и C_4AF также в присутствии 50 % добавки ТОСП повышают густоту. Это связано с тем, что скорость взаимодействия с водой так велика, что большой конвекционный поток продуктов растворения твердой фазы не дает возможности быстро стабилизировать исходный минерал [2-5].

Очевидно, что избирательное действие молекул ТОСП на пластификацию минералов цементного клинкера и снижение водопотребности минералов по сравнению портландцементом происходит за счет C_3A и C_4AF . Уменьшение скорости гидратации алюмосодержащих фаз при введении в систему гипса (10 и 25 масс. % соответственно с C_3A и C_4AF) позволяет стабилизировать исходный минерал и снизить водно-минеральное отношение (в/м) на 30-40 %. В системе, « C_4AF + гипс», гипс как водоредуцирующее средство при всех дозировках эффективен, и это приводит к существенному снижению водосодержания только при повышенном его содержании.

Снижение в/м отношения введением добавок ТОСП количестве 5-20 масс. % приводит к ускорению сроков схватывания модельных вяжущих β - C_2S , C_3S , C_3A , C_4AF , C_3A + гипс, что связано с повышенной концентрацией дисперсной фазы, лимитирующей гидратацию.

При исходном в/м отношении, когда отсутствует фактор «стесненных условий» и при повышенном содержании ТОСП в составах со сниженным в/м отношением, в полной мере проявляются стабилизирующие действия адсорбционных оболочек, замедляющих структурообразование. Это проявляется тем сильнее, чем менее активен минерал, и чем больше количество добавки ТОСП.

Добавка ТОСП за счет сниженного в/м отношения позволяет повысить прочность модельных систем, особенно силикатных, а в системах с в/м отношением равным контрольному, прочность его остается на уровне.

Прямое определение степени гидратации с помощью количественного рентгеновского анализа показал, что в присутствии добавки ТОСП происходит ускорение гидратации всех

изученных минералов в ранние сроки твердения, более сильное в системах с водосодержанием, равном как в исходном составе. На 28 сутки хранения эти различия менее существенны и, в основном, определяются гидратационной активностью минерала и водосодержанием систем.

При изучении фазового состава цемента установлено, что добавка ТОСП, кроме соотношения гидратных и исходных фаз в различной степени карбонизации продуктов гидратации, других изменений в фазовой состав системы не вносит. Однако, по данным ДТА, в образцах C_3S происходит с образованием более высокоосновных и менее обводненных гидросиликатов кальция, чем в системе без добавки.

Введение добавки ТОСП к C_3S в количестве 1 масс. % ускоряет поликонденсацию кремнекислородных анионов - это связано со снижением водосодержания и общим ускорением гидратации [6-8].

Удельная поверхность продуктов гидратации силикатных минералов повышается в присутствии добавки ТОСП в особенности C_3A с гипсом, что является следствием адсорбционного модифицирования алюминатных структур пластифицирующей добавкой. Кроме этого, электронно – микроскопические исследования системы C_3A с гипсом показывают наличие большого количества мелких кристаллов в структуре с добавкой ТОСП.

Установлено, что в присутствии добавок ТОСП максимальной пластичностью обладают цементы содержанием C_3A не более 7%.

Исследования состава жидкой фазы при гидратации портландцемента показали, что присутствие добавки ТОСП повышает концентрацию Ca^{+2} и сульфат иона [9, 10].

Поскольку молекулы цемента, адсорбируясь на частицах твердой фазы, способствуют насыщению жидкой фазы продуктами растворения цемента на ранних стадиях гидратации портландцемента в присутствии ТОСП, степень гидратации алитовой фазы ($d=0,176$) выше, чем в контрольном составе, а к 28 суткам достигает максимальной величины. Введение добавки при сниженном в/ц отношении способствует модифицированию паровой структуры цементного камня и достижение им высокой пористости в присутствии ТОСП (при этом прочность возрастает от 30 до 80% по сравнению с контрольным составом) связано с модифицирующим действием добавки на морфологию, дисперсность гидратных новообразований и на структуру цементного камня. Влияние двухкомпонентных добавок ТОСП с $CaCl_2$ и их составляющих на реологические свойства, водопотребность и начальное структурообразование моно – и полимерных цементно - водных паст показали высокую эффективность. Характер изменений пластификации и водоредуцирования, которые происходят в полиминеральных цементах при введении ТОСП ближе всего к C_3S . Эффективность ТОСП существенно зависит от содержания в цементе C_3A : чем его больше, тем ниже эффект по пластификации и водоредуцированию. Оптимальная дозировка ТОСП - 10-20 масс. %. Добавка неорганических электролита $CaCl_2$ и их составляющих показали высокие результаты по пластификации и водоредуцированию. Оптимальная дозировка ТОСП в отношении этих параметров 10-20 масс. %. Введение неорганического электролита $CaCl_2$, который содержится в ТОСП, сам по себе способствует улучшению водосодержания цементного теста. Такую картину можно наблюдать и в отношении комплексных двухкомпонентных добавок ТОСП. Заметное снижение величины в/ц отношения может быть преимущественно отнесено за счет $CaCl_2$, входящего в состав ТОСП. Добавка ТОСП в чистом виде (введение его в количестве 10-20%) заметно ускоряет сроки схватывания цементного теста независимо от количественного содержания C_3A . Это связано с тем, что малые дозировки ТОСП, снижая величину в/ц отношения, создают более благоприятные условия для контакта твердых частиц образующихся гидратов. При дозировках 10-20 масс. %, несмотря на дальнейшее снижения водосодержания цементного теста, на сроки его схватывания преобладающее влияние оказывает образование сорбционных слоев,

состоящих из молекул ТОСП, которые и тормозят первоначальные процессы гидратации, а, следовательно, и схватывание [11,12].

На сроки схватывания цементного теста существенно влияет содержание в полиминеральном цементе трехкальциевого алюмината, независимо от присутствия или отсутствия ТОСП.

Совместное применение с 15-30% ТОСП с CaCl_2 способствует замедлению начального структурообразования являющееся следствием экранирования поверхности цементных зерен адсорбционными оболочками ТОСП [13].

Таким образом, подбирая состав количественного содержания ингредиентов комплексной добавки можно в нужном направлении регулировать сроки схватывания цементно – водных композиций и кинетику первоначального структурообразования.

Одной из причин ускорения начального взаимодействия вяжущего с водой в присутствии комплексной добавки ($\text{CaCO}_3 + \text{CaCl}_2$), является улучшение смачивания вяжущего за счет адсорбции CaCl_2 на поверхности исходных зерен и высокого дезагрегирующего эффекта комплексной добавки, являющийся следствием сохранения того же уровня дзета потенциала на поверхности частиц твердой фазы, что и с добавкой чистого CaCl_2 , но при значительно меньшей дозировке.

Регулирование дозировки ТОСП к 28 суткам твердения обеспечивает увеличение прочности для низкоалюминатных цементов. Увеличение дозировки ТОСП до 30 масс. %, сопровождается заметным увеличением 28 суточной прочности относятся к $R_{сж}$ (прочность при сжатии) и $R_{изг}$ (прочность при изгибе) и, как правило, начинается с 3 – 7 суточного возраста и это характерно для всех видов цемента. В возрасте 1 суток для низкоалюминатных цементов прочность на сжатие и на изгиб с увеличением количества ТОСП до 30 масс% несколько уменьшается, что очевидно, является следствием торможения процессов твердения цементных паст сорбционными слоями из молекул ТОСП на поверхности цементных паст. Меньшие количества ТОСП до 10 масс.%, по-видимому, такой оболочки при использовании низкоалюминатных цементов не образует. Это согласуется с тем, что такой цемент, медленнее гидратируется на первых стадиях взаимодействия с водой и характеризуется замедленным развитием поверхности твердой фазы (гидратов), а, следовательно, обладает меньшей сорбируемостью ТОСП. Но уже средне-алюминатный цемент с увеличением дозировки ТОСП показывает более высокий уровень прочности при сжатии на изгиб. Это свидетельствует надеждой пластификации и создании оптимальных условий при формировании однородной структуры твердения. В этом случае в ранних сроках формирования необходимы более высокие дозировки ТОСП. Последнее связано с тем, что содержащиеся в повышенных количествах C_3A , способствует быстрому накоплению тонкодисперсных частиц гидратной фазы, а следовательно и повышенной сорбционной емкости таких цементных частиц уже в более раннем возрасте. Таким образом, дозировка ТОСП до 30 масс% способствует получению наиболее высоких показателей прочности цементного камня в марочном возрасте, но на промежуточных стадиях процесса твердения он характеризуется различной кинетикой в зависимости от минералогического состава [14].

Исследования прочностных характеристик цементов с комплексной добавкой показали, что составы, содержащие до 15-20% масс.% ТОСП неорганического электролита, как в раннем, так и в марочном возрасте, практически не уступают по прочности без добавочного цемента, а в ряде случаев и превосходят составы, содержащие более чем в два раза большую дозировку чистого 30 масс.% ТОСП. Это обстоятельство на практике может служить основой значительного снижения расхода цемента при приготовлении бетона заданных марок.

Одной из причин получения более высокого уровня раннепрочностных свойств цементного камня с комплексной добавкой, содержащий ТОСП 20 масс. %, является увеличение скорости

способствующая интенсификации гидратации полиминерального цемента и его основных фаз. Пролонгированное (вплоть до 28 суток) ускорение гидратации комплексной добавки может быть объяснено тем, что часть молекул ТОСП адсорбируется на поверхности частиц гидратов образующихся в отдалении цементного зерна за счет меньшего насыщения ионами Ca^{+2} в жидкой фазе и сдвига процессов нуклеации в объем межзернового пространства. В результате этого гидратной слой формирующийся вокруг цементного зерна, не будет плотным, а, следовательно, на протяжении более длительного времени будет доступным для проникновения воды и дальнейшей гидратации.

Для составов, содержащих 30 масс. % ТОСП, одновременно присутствие добавок неорганических CaCl_2 еще больше повышает их марочную прочность, что, очевидно, является проявлением синергизма (*синергизм ионов* — положительное влияние одних ионов на поглощение других ионов) [15]. Это заметно проявляется на среднеалюминатном цементе (рис. 1).

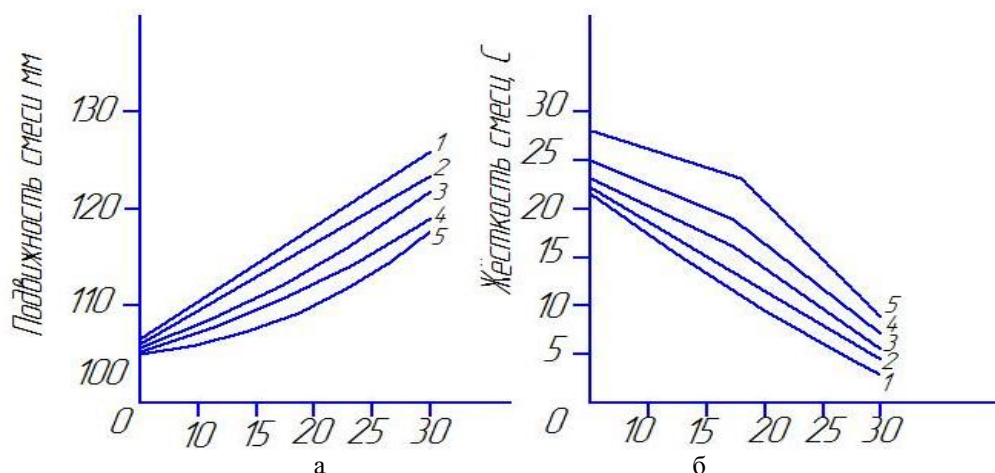


Рис.1. Зависимость подвижности растворной смеси состава 1:3 (а) и бетонной смеси состава 1:1,40: 2,49 при $\text{B/B} = 0,4$ (б) от содержания ТОСП масс. % и смешанном соотношении цемента и известняковой добавки, масс. %: 1 – 90:10; 2 – 85:15; 3 – 80:20; 4 – 75:25 и 5 – 70:30.

Все комплексные добавки для низкоалюминатного цемента дают значительно больший прирост прочности в марочном возрасте (на сжатие 50%, на изгиб – 32 %). Есть основания считать, что это является следствием оптимизации комплексными добавками сначала гидроалюминатное твердение, а к марочному возрасту гидросиликатное, за счет воздействия преимущественно на алитовую фазу портландцемента. Это дает возможность прогнозировать не только уровень достигаемой при твердении прочности, но и кинетику твердения цементосодержащих составов с комплексными добавками в зависимости от минералогической природы самого цемента.

Заключение

Таким образом, результаты проведенных исследований показали, что пластифицирующее действие ТОСП проявляется избирательно на силикатных и алюмосодержащих минералах. Для усиления этого действия ТОСП на C_3A , и C_4AF необходимо введение гипса. С увеличением содержания C_3A , в составе цемента необходимо увеличить содержание гипса в смеси и количество вводимой добавки ТОСП. Добавка ТОСП в составе гидратирующегося цементно – водной системы приводит к увеличению индукционного периода существования коагуляционной структуры, замедляя процесс гидратации в целом на ранних стадиях (до 1 суток). Введение

добавки ТОСП при помолу клинкера способствует интенсификации измельчения, что даёт возможность получить пластифицированный цемент.

Предложены высокоэффективные (ТОСП с содержанием CaCl_2) добавки к бетонам, цементным растворам и пастам. Их применение дает возможность сократить расход ингредиентов самих добавок и одновременно значительно улучшить технологичность и эксплуатационные свойства цементосодержащих материалов. Такая добавка, в отличие от чистого ТОСП, позволит корректировать кинетику структурообразования, сроки схватывания цементов, значительно интенсифицировать начальные стадии твердения [16].

Основным практическим результатом данной работы является возможность получения цементных материалов (бетонов) высокого качества при значительных добавках комплексной ТОСП простыми технологическими средствами и на основе рядовых цементов. Последнее в дальнейшем может служить предпосылкой для корректировки номенклатуры выпускаемых цементов.

References:

1. Shatov A.A. Puti resheniya ekologicheskix problem proizvodstva kal'cinirovannoy sodi. Utilizatsiya otkodov // Ob. inf. VINITI. – M.: – 1997. – №2. – 107 s.
2. Ratinov V.B., Ivanov F.M. Himiya v stroitel'stve. M.: Stroyizdat, 1969. – 198 s.
3. Teoriya cemenita / pod red. Pashenko A.A. Kiev: Burivesnik, 1991. – 168 s.
4. Kozlova V.K., Vol'yer A.V., Karpova A.A. Ocenka effektivnosti dobavok, zamedl'yayushih shvativayuniye cementnogo testa // M.: Polzunovskiy vestnik, 2006. – № 2. – S. 230-234.
5. Kaushanskiy V.Y. Ispol'zovaniye materialov dlya ekonomii energo resursov v tehnologii cementa. Texnikai i tehnologiya silikatov // M.: 2004. – № 2. S. 45-50.
6. Uteniyazova G.K., Ataquziyev E.T. Vliyaniye hloristogo kalciya na gidratatsiyu i svoystva karbonatnogo portlandusmenta // Vestnik KKOANRUz. Nukus, 1999 – № 2– S. 29-33.
7. Uteniyazova G.K., Iskanderov A.M., Ataquziyev A.T. Osnovniye stroitel'no-texnicheskiye svoystva portlandusmenta s dobavkoy izvestnyaka // DAN Ruz –Tashkent, 2003. – № 4. – S. 57-60.
8. Turdiyeva R.M. Protcessi gidratatsii i tverdeniye portlandusmenta s dobavkami. aftoref. dis. kand. texn. nauk. Tashkent.: – 1999. – 21s.
9. Ermakov V.M. Praktikum po metodam fiziko-himicheskix issledovaniy // uch. posobiye M.: RXTU, – 2000 – 80 s.
10. Y.M Butt, V.V. Timashev Praktikum po himicheskoy tehnologii vyajushih materialov. – M.: Visshaya shkola, 1979. – 504 s.
11. Entin Z.B., Yudovich B.E. Mnogokomponentniye cementi // 2-ye mejdunarodnoye soveshaniye po himii tehnologii cementa. Rossiyskoye himicheskoye obshestvo im. D.I. Mendeleyeva. T.: – 2000. – S. 94-109.
12. Kuznesova T.V., Selchev M.M., Osokin A.P., Korneyev V.M., Sudaks L.T. Special'nie cementi / M.: Stroyizdat, 1997 – 314 s.
13. Giskov A.M. Metodi issledovaniya neorganicheskix veshstv i materialov / M.: MGU, 2003–47 s.
14. Sichev M.M. Perspektivi povisheniya prochnosti cementnogo kamnya // Cement. – 1987. – № 19 S.17-19.
15. Nikifirov YU. V., Kouchiya M.B. Ispol'zovaniye netradicionnix siryevih materialovv proizvodstve cementa // Cement. – 1992. – № 5. – S. 44-63.
16. Yoqubov U.A., Ataquziyev T.A., Tolipov N.X. Visokoprochniye portlandusmenti, modifitsirovanniye othodami himicheskoy promishlennosti // Kompozitsionniye materiali. – 2000. - № 2. – S.49-53.