

ВОЛЛАСТОНИТ КАК АКТИВНАЯ МИНЕРАЛЬНАЯ ДОБАВКА К ЦЕМЕНТУ

А. О. Садрашева

Алтайский государственный технический университет
им. И.И. Ползунова, г. Барнаул

В данной статье исследовано влияние природного минерала волластонита на прочность цементного камня. Возможность использования волластонита Синюхинского (Чойского) месторождения в качестве структурообразующей минеральной добавки к цементу. Рассмотрены искусственно синтезированные волластониты, как аналоги природного волластонита.

Ключевые слова: волластонит, цементный камень, прочность при сжатии, минеральные добавки, гидросиликаты кальция.

Волластонит – минерал из класса силикатов, природный силикат кальция подкласса пироксеноидов группы цепочечных силикатов с формулой $\text{Ca}[\text{SiO}_2]$. Цвет волластонита белый с сероватым или буроватым оттенком.

Основные месторождения волластонита преимущественно в Китае, Индии и Финляндии. Обнаружены запасы минерала в Сербии, России, Австралии и Греции.

Производство синтетического волластонита ограничено и осуществляется лишь в отдельных странах: США, Дании, Италии, Германии и России (опытное производство).

На территории России волластонитовое сырьё преимущественно связано со скарнами. В Алтае-Саянской области золото-медно-скарновые месторождения представлены Натальевским, Фёдоровским (Кузнецкий Алтай), скарново-полиметаллическим Окунёвским (Восточный Саян), Андреевское рудопроявление в Слюдянском районе Хамар-Дабана Иркутской области, золото-скарновыми Лебедским, Майским (Горная Шория), золото-медно-скарновыми Синюхинским, Ульменским, Чойским, скарново-вольфрамитовым Плитнинским (Горный Алтай).

Наиболее крупное в Горном Алтае золото-медно-скарновое Синюхинское месторождение располагается в Чойском административном районе. В его пределах волластонит распространён на участках: Первом Рудном, Рудной Сопке, Ыныргинском, Полушахтном, Новом, Нижнем, Тушкенекском, Западном, располагающихся в контуре горного отвода Рудника Весёлый.

Содержание волластонита в руде составляет 50-75%, сопутствующие минералы

представлены гранат-гроссуляр (25-50%), кварц и кальцит (5-7%).

Айское месторождение волластонита располагается в Алтайском районе в правом борту ручья Инвалидного (в 1,5 км от посёлка Ая к западу). Месторождение выявлено в процессе проведения геолого-съёмочных работ масштаба 1:50000 в 1973 г. (Захаров Л.К. и др.). Химический состав Айского и Чойского месторождений волластонита приведен в таблице 1 [1].

Волластонит широко применяют в различных отраслях производства. Состав, свойства и форма частиц волластонита позволяют рекомендовать следующие области его применения: керамика, фарфор, огнеупорные и кислотостойкие материалы, асбоцементные изделия (шифер и т. Д.), металлургия, обмазка для сварочных электродов,

Таблица 1 – химический состав волластонита [1]

Месторождение	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	FeO	MgO	CaO	K_2O
Айское							
1*	49,2	0,11	1,64	0,9	0,8	44,2	0,31
2*	51,5	0,1	0,87	0,72	0,98	45,0	0,07
Чойское	52,8	0,01	0,33	0,43	0,5	45,0	0,1

Примечания: 1* – Волластонит 1 образует агрегаты-волокнистые агрегаты размером 1-5 мм белого цвета со слегка розоватым оттенком. Соотношение длин сторон кристаллов варьирует от 10:1 до 15:1.

2* – Волластонит 2 генерации игольчатый. Соотношение длин сторон кристаллов в нём колеблется от 10:1 до 25:1.

специальная радиокерамика, изоляторы с низкими диэлектрическими потерями, сантехнические изделия, резинотехнические изделия, производство композиционных полимеров и лакокрасочных материалов [2, 3].

Волластонит $\beta\text{-CaO}\cdot 5\text{SiO}_2$ ($\beta\text{-CS}$). И псевдоволластонит $\alpha\text{-CaO}\cdot 5\text{SiO}_2$ – однокальциевые силикаты. Волластонит образуется также при расстекловании некоторых технических стекол. Структура волластонита (рисунк 1) характеризуется повторяющимися, тетраэдрами кремнезема. Цепочки, формируемые этими тетраэдрами, соединены по ребрам через кислород и кальций, образуя восьмигранники. Благодаря такой структуре, волластонит растет как игольчатый кристалл и сохраняет эту игольчатую структуру при расщеплении (рисунк 2). Высокая плотность кварцевых цепочек обеспечивает твердость этого минерала (4,5-5 по Моосу). В природе небольшое количество кальция может замещаться железом, магнием, марганцем, алюминием, калием и натрием [2].

При твердении портландцемента происходит ряд весьма сложных химических и физических явлений. Каждый из минералов при затворении водой реагирует с ней и дает различные новообразования. Свойства, образующиеся при гидратации гидросиликатов кальция, подобны свойствам геля. Этот гель является основным связующим веществом в затвердевшем портландцементном тесте, в бетонах и растворах. Гель оказывает влияние на схватывание и твердение портландцементного теста, а также на прочность и стойкость затвердевшего теста и бетона [4].

В структуре геля выделяются диортосиликатные или пентамерные образования из кремне-кислородных анионов. Данные образования со временем превращаются в кремнекислородные цепочки. Очень медленно (десяtkи лет) происходит процесс полимеризации кремнезема в гидросиликатах цементного камня. По структуре такие цепочки похожи на цепочки в минерале волластоните (рисунк 3). Это сходство вызывает положительный эффект при твердении цемента, что возможно объяснить воздействием поверхности волластонита на формирование фазового состава камня [4].

Для обеспечения высокой эффективности от действия добавок важны не только их свойства, но и вводимое их количество и дисперсность. Количество вводимых минеральных добавок колеблется от нескольких сотых до десятков долей процентов от массы вяжущего вещества.

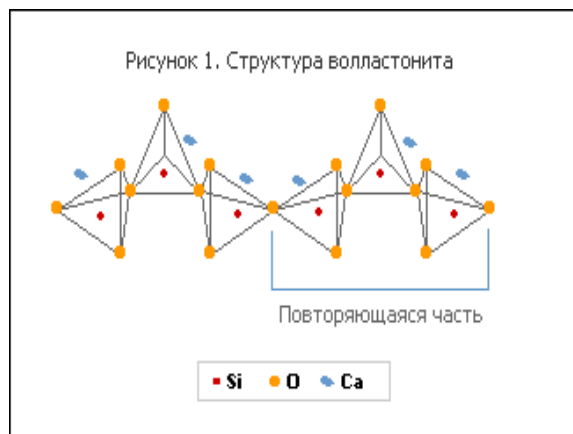


Рисунок 1 – Структура волластонита [2]



Рисунок 2 – Кристаллы природного волластонита

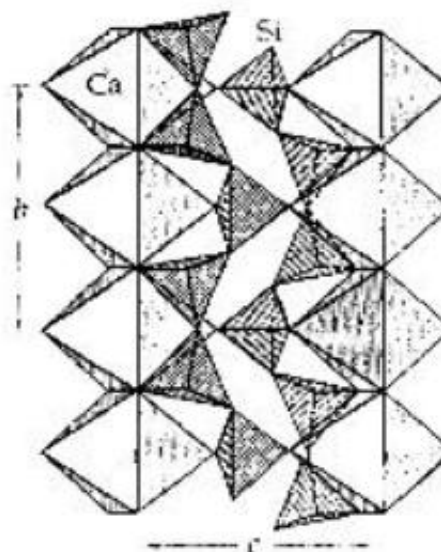


Рисунок 3 – Фрагмент кристаллической структуры волластонита $\text{Ca}[\text{SiO}_2]$

Раннее проведенные исследования [3] показали, что оптимальное количество введения добавок, таких как волластонит и диопсид, в цементный камень составляет 7-9%. При введении волластонита прочность цементного камня возрастает на 50-65% при содержании добавки 5-9% мас. При большем и меньшем количестве добавки наблюдается меньшее увеличение прочности.

В данной работе была изучена возможность использования волластонита Синохинского месторождения (рудник «Веселый», Республика Алтай) в качестве минеральной добавки к цементу.

Волластонит предварительно был подвергнут механической активации на планетарной мельнице АГО-9. Дисперсность добавки составляла менее 6 мкм и не более 90 мкм. Добавку волластонита вводили в смесь в сухом виде в количестве 5, 10 и 20% от массы цемента, после чего затворяли водой. Из вяжущих формовались образцы 2×2×2 см. Образцы хранились в камере нормального твердения и подвергались тепловлажностной обработке (режим: подъем температуры в течение 3 часов, выдержка при температуре 80°C в течение 6 часов, снижение температуры в течение 3 часов). В качестве контроля использовался ПЦ 500 Д0.

Изменение прочности образцов цементного камня в зависимости от количества вводимой добавки приведено в таблице 2.

Полученные результаты показывают, что добавка природного волластонита повышает прочность цементного камня на 26 % при содержании 10% от массы цемента при твердении в нормальных условиях. Дальнейшее увеличение количества добавки снижает прочность.

Введение волластонита способствует повышению прочности цементного камня. Это обусловлено микроармированием цементного камня минеральной добавкой, а также его воздействием на процесс гидратации цемента.

Таблица 2 – Влияние добавки волластонита на прочность цементного камня

Содержание волластонита от массы цемента, %	В/Ц	Прочность при сжатии, МПа	
		28 суток	ТВО
0	100	68,2	72,5
5	107	62,0	65,2
10	115	86,1	64,8
20	125	53,9	48,0

Предполагается, что армирующий эффект, вызван тем, что шероховатые поверхности волластонита обладают высокими хемосорбционными свойствами, и кристаллы минеральной добавки являются центрами образования групп с частицами смеси, «сцепляя» последних относительно друг друга и повышая, таким образом, прочность материала.

Кроме того, если модуль упругости минеральной добавки выше, чем у цементного камня, то при действии внешних нагрузок больший уровень напряжений приходится на материал добавки, который намного прочнее цементного камня. Это также обеспечивает повышение прочности цементного камня в целом.

Также возможно получение волластонита путем синтеза из исходных веществ. Искусственное получение выгодно отличается от своего аналога, образованного в природных условиях, так как в ней отсутствуют химические и механические примеси.

Гидросиликаты кальция, даже полученные в гидротермальных условиях (синтезированные в лаборатории или содержащиеся в продуктах промышленного производства), состоят обычно из мелких кристаллов.

Размеры кристаллов в наибольшем измерении редко превышают 1000 мк. В продуктах, полученных при температуре ниже 300°C, кристаллы имеют обычно размеры 10-20 мк.

При автоклавной обработке известково-кремнеземистых смесей происходит ряд сложных физико-химических процессов, в результате которых получаются монолитные сростки минералов. В зависимости от соотношения компонентов у исходного материала CaO/SiO_2 и условий обработки возможно получить различные минералы.

Для получения тоберморита должно создаваться давление соответствующее температурам от 60 до 170°C и отношении CaO/SiO_2 равное 0,8.

Волластонит возможно получить из тоберморита путём обжига гидросиликата при температуре 850°C (температура разложения тоберморита на волластонит).

Использование отходов промышленности, таких как газобетон, силикатный кирпич является выгодным способом получения синтетического волластонита. В ходе исследования были рассмотрены образцы, где в качестве добавки использовался прокаленный газобетон.

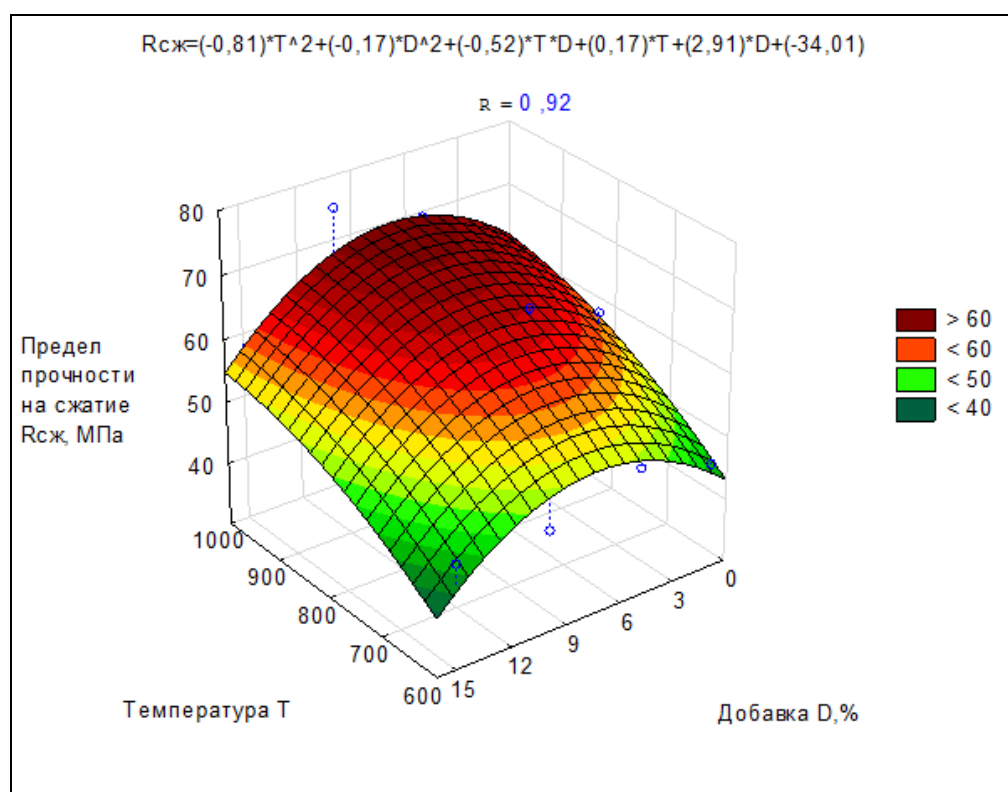


Рисунок 4 – Зависимость изменения прочности цементного камня от температуры прокаливания добавки газобетона и ее количества в нормальных условиях на 28 суток

Использование этой добавки обусловлено тем, что автоклавный газобетон содержит гидросиликат кальция тоберморит $C_5S_6H_5$, который при прокаливании образует волластонит.

Результаты испытаний показали, что оптимальное количество добавки прокаленного газобетона находится в интервале 6-9%, а прочность камня возрастает пропорционально температуре прокаливания (рисунок 4).

Таким образом, проведенные испытания показали, что добавка волластонита Синюхинского месторождения в количестве 10% обеспечивает увеличение прочности цементного камня на 27%, а значит, введение такой добавки может обеспечить сокращение расхода дорогостоящего вяжущего.

Для практической реализации установленных эффектов предложена добавка из прокаленного автоклавного газобетона, повышающая прочность цементного камня на 29%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гусев, А. И. Проблемы волластонитового сырья в России / А. И. Гусев // Успехи современного естествознания. – 2014. – № 2. – С. 55-59.
2. Егоров-Тисменко, Ю. К. Кристаллография и кристаллохимия / Ю. К. Егоров-Тисменко. – М.: Изд-во книжный дом «Университет», 2005. – 589 с.
3. Бердов, Г. И. Влияние волластонита на прочность цементного камня из длительного хранения портландцемента / Г. И. Бердов, Л. В. Ильина // Строительные материалы: научнотехнический и производственный журнал. – 2011. – № 1. – С. 48-49.
4. Лифляндская, О. А. Влияние тонкодисперсных минеральных добавок на прочность цементного камня / О. А. Лифляндская, А. В. Песоцкий, Г. И. Овчаренко // Горизонты образования. – 2013. – Вып. 15. – С. 30-31.

Садрашева А.О. – аспирант ФГБОУ ВО АлтГТУ им. И.И. Ползунова, E-mail: aizhanaolegovna@mail.ru.