

## СТРОИТЕЛЬСТВО И АРХИТЕКТУРА

### К ВОПРОСУ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КЕРАМИЧЕСКОГО БОЯ В КАЧЕСТВЕ АЛЮМОСИЛИКАТНОЙ ДОБАВКИ ДЛЯ ЦЕМЕНТА

**Батыров Бурхан Бабирович**

базовый докторант

Институт общей и неорганической химии Академии и наук Республики Узбекистан,  
 Научно-исследовательская лаборатория и испытательный центр <<СТРОМ>>  
 100170, Узбекистан, г. Ташкент, Мирзо Улугбекский район, ул. Мирзо Улугбека, 77а  
 E-mail: [burxon-botirov@mail.ru](mailto:burxon-botirov@mail.ru)

**Бегжанова Гулрух Бахтияровна**

канд. техн. наук, ст. науч. сотр.

Институт общей и неорганической химии Академии и наук Республики Узбекистан,  
 Научно-исследовательская лаборатория и испытательный центр <<СТРОМ>>,  
 100170, Узбекистан, г.Ташкент, Мирзо Улугбекский район, ул. Мирзо Улугбека, 77а  
 E-mail: [gulrukh-begzhanova@rambler.ru](mailto:gulrukh-begzhanova@rambler.ru)

**Искандарова Мастура**

д-р техн. наук, профессор, член-корреспондент Российской Академии естественных наук,  
 Институт общей и неорганической химии Академии и наук Республики Узбекистан,  
 Научно-исследовательская и испытательный центр <<СТРОМ>>,  
 100170, Узбекистан, г. Ташкент, Мирзо Улугбекский район, ул. Мирзо Улугбека, 77а  
 E-mail: [strom13.00@mail.ru](mailto:strom13.00@mail.ru)

### TO THE ISSUE OF USING CERAMIC BATTLES AS AN ALUMINOSILICATE ADDITIVE FOR CEMENT

**Burhan Botirov**

basic doctoral student of the scientific-research and test center "STROM"  
 Institute of General and Inorganic chemistry of Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,  
 100170, Uzbekistan, Mirzo Ulugbek street, 77a

**Gulhur Begzhanova**

doctor of philosophy (Ph.D.) in technics, senior scientific research head  
 of the scientific-research and test center "STROM"  
 Institute of General and Inorganic chemistry of Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,  
 100170, Uzbekistan, M irzo Ulugbek street, 77a

**Mastura Iskandarova**

doctor of technical Sciences, professor, Corresponding Member of the Russian Academy of Natural Sciences head  
 of the scientific-research and test center "STROM"  
 Institute of General and Inorganic chemistry of Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,  
 100170, Uzbekistan, M irzo Ulugbek street, 77a

#### АННОТАЦИЯ

В статье обоснована эффективность использования отходов керамического производства в качестве добавки для получения смешанных цементов при значительной экономии (до 20%) дорогостоящего клинкера составляющей с получением добавочного цемента, по гидравлической активности обеспечивающего марки цемента 400.

#### ABSTRACT

The article substantiates the efficiency of the use of ceramic waste as an additive for the production of mixed cements with significant savings (to 20%)of the costly clinker component with the production of additional cement, in terms of the hydraulic activity providing the cement grade 400.

**Ключевые слова:** бой керамических плиток, термоактивированная алюмосиликатная добавка, добавочный цемент, физико-механические свойства, соответствие требованиям НД.

**Keywords:** battle of ceramic tiles, thermoactivated aluminosilicate additive, additional cement, physical and mechanical properties, compliance with the ND requirement.

В связи с тем, что метакаолин (ВМК) представляет собой химическую фазу, которая образуется при термической обработке каолина, последние годы во всем мире сильно возрос интерес к нему, как добавки в цемент, сухим строительным смесям, в бетон и т. д. Химический состав каолинита представлен формулой  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ . В результате термообработки при температуре кристаллическая вода из него удаляется и образуется аморфный силикат алюминия [1]. В настоящее время промышленный выпуск высокоактивного метакаолина налажен в США и ряде стран Европы. Замещение части цемента метакаолином способствует увеличению прочности цементного камня при сжатии, адгезии цементного геля к частицам заполнителя, сокращению пористости, уменьшению проницаемости, повышению устойчивости материала к циклическому замораживанию и оттаиванию, а также к коррозионным воздействиям [2-4]. Влияние метакаолина на гидратацию цемента и формирование структуры цементного камня обусловлено высокой дисперсностью частиц метакаолина и его пуццолановыми свойствами, количества и природы примесных компонентов. Эти характеристики метакаолина, в свою очередь, определяются составом сырья и параметрами его технологической обработки, в связи с чем, метакаолины различных производителей могут довольно существенно различаться по активности в составе твердеющего портландцементного теста и цементных растворов [5-8]. В России в последние годы заметно возрос интерес к метакаолину, как пуццолановой добавке, частично замещающей цемент в составе портландцементных композиций — бетонов и сухих строительных смесей. Это во многом обусловлено появлением нескольких крупных отечественных производителей метакаолина, осуществляющих его выпуск на базе месторождений каолиновых глин Челябинской области. По данным авторов работы [9], метакаолин на 80-85 % представлен зернами, аморфными агрегатами, пластинами метакаолинита с показателем светопрозрачности, близким к 1,530. Размер частиц метакаолина — 3-5 мкм, агрегатов — до 40 мкм. Присутствуют примесные фазы: около 8-10 % гидрослюда в виде игол и тонких пластинок, перемежающихся с вросками остаточного каолина; 5-7 % тонкочешуйчатых пластинок, реже изогнутых полусфер, заполненных аморфным  $SiO_2$  и метакаолином; 2-3 % аморфного  $SiO_2$  внутри зерен каолина; 3-4 % кварца и редких зерен полевого шпата; единичные зерна рудных минералов. Установлено, что при замене в портландцементе 5-30 % клинкерной части на метакаолин МКЖЛ, в условиях относительной влажности не ниже 90 %, максимальное повышение прочности отмечено при его содержании 10 %. Прочность раствора цемента с метакаолином через 7-28 сут твердения на 30-60 % выше, чем у раствора на основе бездобавочного цемента.

В Узбекистане также имеется определенный опыт использования метакаолина в качестве добавки к белому портландцементу. Авторами работ [10-12] были разработаны состав декоративной вяжущей композиции на основе белого портландцементного клинкера путем совместного его помола композиции сульфоклинкера и фосфоангидрита. Отмечено, что введение композиционной добавки, полученной путем термоактивации смеси каолиновой глины и фосфогипса при 750-800°C, способствует повышению марки белого портландцемента до 500 и выше, твердению без выделения известковых выцветов и повышению атмосферо-, морозо- и сульфатостойкости камня на его основе.

Известно, что для производства керамических изделий (плиток, санитарно-технических и художественных изделий, изделий бытового назначения и др.) используется каолиновая глина. В процессе их сушки и обжига, и после обжига образуются отходы производства в виде брака, боя и т. п., состав которых представлен термически активированным метакаолином, в связи с чем исследование возможности их использования в качестве активной минеральной добавки в цемент представляет определенный научный и практический интерес.

**Постановка проблемы.** Использование отходов керамического производства (керамического боя) в цементной промышленности в качестве активной минеральной добавки для получения добавочного цемента, по качественным показателям соответствующего требованиям ГОСТ 10178-85 «Портландцемент и шлакопортландцемент».

#### **Объекты исследования и методика выполнения экспериментов**

В качестве исходных материалов приняты: портландцементный клинкер АО «Ахангаранцемент», отходы керамического производства АО «Кулол», отвалы которых в настоящее время принадлежат ООО «Сареэг универсал транс» и двухводный гипс Карнабского месторождения.

Подготовку аналитической пробы боя керамических плиток для проведения химического анализа осуществляли в соответствии с требованиями ГОСТ 5382-91. Соответствие гидравлической активности керамического боя требованиям O'z DSt 901-98 «Добавки для цементов. Активные минеральные добавки и добавки наполнители. Технические условия» по критерию Стьюдента определяли по методике ГОСТ 25094-94 «Добавки активные минеральные для цементов. Методы испытаний». Совместный помол клинкера с 5 % гипсового камня и добавки боя керамических плиток осуществляли в лабораторной шаровой мельнице. Количество введенной добавки боя керамических плиток составляло (5, 10, 20) % от массы клинкера. В качестве контрольного использовали бездобавочный цемент, содержащий 95 % клинкера и 5 % гипсового камня. Определение

физико-механических свойств добавочных портландцементов на соответствие требованиям ГОСТ 10178-85 «Портландцемент и шлакопортландцемент. Технические условия» выполнили по методикам ГОСТ 310.1-310.4.

**Полученные результаты и их обсуждение.** Результаты определения химического состава применяемых сырьевых компонентов показали, что клинкер, отобранный для испытания из клинкерного склада АО «Ахангаранцемент», соответствует требованиям О'з DSt 280:2013 «Клинкер портландцементный. Технические условия», предъявляемым к портландцементному клинкеру для получения общестроительных цементов. а гипсовый камень – 2-сорт, который согласно требованию О'з DSt 760-96, может быть использован в производстве цемента в качестве регулятора сроков схватывания. *Химический состав керамических отходов в виде боя и отработанных керамических плиток* представлен преимущественным

содержанием оксида кремния ( $\text{SiO}_2$ ) в количестве 64,85 % и оксида алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) - 23,89 %. Присутствуют оксиды кальция ( $\text{CaO}$ ) - 2,24 %; железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) - 2,79 %; магнезия ( $\text{MgO}$ ) - 1,00 %. Величина потери массы при прокаливании, составившая п.п.п. - 1,70 %, а также наличие 1,28 %  $\text{SO}_3$  указывают на присутствие в исследуемых пробах остаточного количества (приблизительно до 8,0 %) затвердевшего цементного раствора (табл. 1).

Проведенными испытаниями по определению критерия Стьюдента ( $t = 21,21 > 2,07$ ) установлено соответствие боя керамических плиток требованиям О'з DSt 901-98 «Добавки для цементов. Активные минеральные добавки и добавки-наполнители. Технические условия», что обосновывает возможность их использования в качестве активной минеральной добавки при производстве общестроительных портландцементов.

Таблица 1.

Химический состав исходных материалов

Наименование	Содержание массовой доли оксидов, %							
	П.п.п	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{SO}_3$	Пр.
ПЦ клинкер АО «Ахангаранцемент»	0,75	20,54	5,19	3,56	62,04	3,60	0,62	4,24
Камень гипсовый Карнабского месторождения	При 400° С 19,10	1,52	0,13	0,14	33,04	0,20	43,46	2,41
Бой керамических плиток	1,70	64,85	23,89	2,79	2,24	1,00	1,28	2,25

Установлено, что присутствие в цементе 5, 10 % добавки боя керамических плиток не оказывает заметного влияния на скорость процесса помола добавочных цементов по сравнению с бездобавочным цементом. Тонкость помола, определяемая по остатку на сите с сеткой № 008 цементов с добавками и без добавок составила 10 %. С повышением содержания добавки до 20 %, процесс помола интенсифицируется. При идентичном времени помола, остаток на сите № 008 в цементе с 20 % добавками составил 8 %.

Полученные в лабораторных условиях цементы с добавкой (5, 10, 20) % боя керамических плиток, были испытаны на соответствие требованиям ГОСТ 10178-85

«Портландцемент и шлакопортландцемент. Технические условия» по методикам ГОСТ 310.1 -310.4 «Цементы. Методы испытаний». Результаты испытаний приведены в таблице 2.

Результаты испытаний опытных портландцементов ПЦ-Д5, ПЦ-Д10, ПЦ-Д20 показали, что основные их физико-механические свойства отличаются от свойств контрольного цемента ПЦ-Д0. При введении в портландцемент (5-20) % керамических отходов водопотребность цементного теста по сравнению с контрольным цементом повышается на (5-9) %, сроки схватывания удлиняются от 200 до 345 min.

Таблица 2.

Зависимость физико-механических свойств портландцементов от содержания добавки керамического боя

Обозначение цементов	Норм. густота цем. теста %	Сроки схватывания, h - min		Предел прочности при изгибе и МПа в возрасте (сут) на:			
		начало	конец	7		28	
				изгиб	сжатие	изгиб	сжатие
ПЦ-Д0	25,70	3-20	5-00	55,96	214	62,1	402
ПЦ-Д5	27,00	5-45	6-30	59,00	227	65,47	419
ПЦ-Д10	27,00	5-35	6-10	59,76	240	67,20	428
ПЦ-Д20	28,00	5-25	6-10	53,20	230	67,30	415

Добавка, введенная в количестве (5-20) %, оказывает ускоряющее влияние на процесс твердения цементов, особенно в начальные сроки. Так, в возрасте 7 суток предел прочности при сжатии цементов с добавкой керамических отходов на (6-12) % выше прочности контрольного бездобавочного цемента (состав ПЦ-Д0). Такие же закономерности набора прочности добавочных цементов, содержащих керамические отходы, отмечены к 28 суткам твердения. При этом наибольшую активность (42,8 МПа) показал цемент, содержащий 10 % керамического боя. Модифицирующее действие боя керамических плиток в составе вяжущих композиций проявляется за счет пуццоланического эффекта путем связывания гидратной извести (портландита) и микрозаполнения гидратной структуры и увеличении плотности формирующегося цементного камня.

Результаты физико-механических испытаний показали, что цементы, содержащие от 5 до 20 % керамических отходов, в 28 суточном возрасте нормального твердения имеют прочность при сжатии в пределах (41,9-42,8) МПа, что выше прочности бездобавочного цемента и, согласно требованиям ГОСТ 10178-85, соответствует цементу марки 400.

### Заключение

Обоженные отходы керамического производства представляют собой смесь боя бывших в употреблении обоженных керамических плиток и затвердевшего цементного раствора, состав которых представлен безводными алюмосиликатами с высоким содержанием оксидов алюминия (23,89%) и кремния (64,85%). Значение критерия Стьюдента, характеризующее гидравлическую активность керамического боя, составляет  $t=21,21$ , что соответствует требованиям ГОСТ 25094 на активные минеральные добавки и следовательно - требованиям О'z DSt 901-98 «Добавки для цементов. Активные минеральные добавки и добавки-наполнители. Технические условия» п. 4.2. Добавка керамических отходов, введенная в количестве (5-20) %, оказывает ускоряющее влияние на процесс твердения цементов в начальные сроки твердения (до 7 суток) и их прочность через 28 суток твердения в нормальных условиях составляет (41,5-42,8) МПа при сжатии, что обеспечивает марку цемента ПЦ 400-Д20 по ГОСТ 10178-85 «Портландцемент и шлакопортландцемент. Технические условия».

### Список литературы:

1. Брыков А.С. Метакраолин // Цемент и его применение. 2012г. № 4. 36-40 с.
2. Джамалов Ш.О., Искандарова М.И., Сиражиддинов Н.А. Высокопрочные белые портландцементы с композиционными добавками на сульфоалюминатной основе // ДАН УзССР. 1985 г. № 1. 34-35 с.
3. Искандарова М.И., Джамалов Ш.О., Сиражиддинов Н.А., Атакузиев Т.А.
1. Химия и технология высокопрочных белых цементов на базе промышленных отходов // Узб. хим. ж. 1984 г. № 5. 62-67 с.
4. Искандарова М.И., Джамалов Ш.О., Атакузиев Т.А. Влияние комплексных добавок сульфоалюминатного твердения на процесс структурообразования белого портландцемента // Тр. НИИЦементы «Использование пром. отходов и техногенных продуктов при производстве цемента». Вып. 89. –М. 1986г. 39-56 с.
5. Краснобаева С.А., Брыков А.С., Стафеева З.В. Свойства материалов на основе портландцемента с добавкой метакраолина МКЖЛ // Цемент и его применение. –Санкт-Петербург, 2012 г. № 4. 50-55 с
6. Badogiannis E., Kakali G., Dimopoulou G. et al. Metakaolin as a main cement constituent. Exploitation of poor Greek kaolins // Cement and Concrete Composites. 2005y. Vol. 27. 197-203 p.
7. Janotka I., Puertas J.F., Palacios M. et al. Metakaolin sand-blended-cement pastes: rheology, hydration process and mechanical properties // Construction and Buildings Materials. 2010y. Vol. 24. 791-802 p.
8. Lagier F., Kurtis K.E. Influence of Portland cement composition on early age reactions with metakaolin // Cement and Concrete Res. 2007y. Vol. 37. 1411-1417 p.
9. Mendes A., Gates W.P., Sanjayan J.G., Collins F. NMR, XRD, IR and synchrotron NEXAFS spectroscopic studies of OPC and OPC/slag cement paste hydrates // Materials and Structures. 2011y. Vol. 44. № 10. 1773-1791 p.
10. Ramachandran V.S. Handbook of analytical techniques in concrete science and technology. Norwich, NY [etc]: William Andrew Publishing, 2001y. -990 p.
11. Siddique R., Khan M.I. Supplementary cementing materials //Springer, 2011y. - 287 p.
12. Siddique R., Klaus J. Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete // Applied Clay Sci. 2009y. Vol. 43, № 3-4. 392-400 p.