

Трунов П. В., аспирант,
Алфимова Н. И., канд. техн. наук, доц.,
Лесовик В. С., член-корр. РААСН, д-р техн. наук, проф.,
Шадский Е. Е., студент
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова
Потапов В. В., д-р техн. наук, проф.

Научно-исследовательский геотехнологический центр Дальневосточное отделение РАН

К ВОПРОСУ ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ВУЛКАНИЧЕСКОГО СЫРЬЯ КАМЧАТКИ В КАЧЕСТВЕ МИНЕРАЛЬНОЙ ДОБАВКИ*

alfimovan@mail.ru

В настоящее время применяется широкий спектр минеральных добавок, отличающихся разнообразием генезиса, структуры, свойств и условий получения. Согласно анализу литературных источников в этом качестве используется сырье как природного, так и техногенного происхождения. Проведенные исследования показали перспективы использования вулканического сырья Камчатки в качестве минеральной добавки. Установлено, что введение данного сырья, домолотого до удельной поверхности $400 \text{ м}^2/\text{кг}$ в количестве 12,5 % способствует оптимизации структуры новообразований и приросту прочности при сжатии цемента на 24 %.

Ключевые слова: минеральная добавка, сорбционная способность, активность, техногенное сырье

Введение. Согласно Высоцкому С.А. [1] к минеральным наполнителям для вяжущих материалов и бетонов относятся природные и техногенные вещества в дисперсном состоянии, преимущественно неорганического состава, не растворимые в воде (основное отличие от химических добавок) и характеризующиеся крупностью зерен менее 0,16 мм (основное отличие от заполнителей).

Установлено, что микроструктура и, как следствие, эксплуатационные свойства цементного камня с добавками такого рода зависит от ряда факторов: состава цемента и его активности, вещественного состава минеральных добавок их дисперсности, способа введения и т.д.. В связи, с чем можно предположить, что степень и характер влияния добавок разного вида на прочность, с одной стороны, индивидуальны, а с другой, подчиняются общим закономерностям.

Так, максимальная активность цементного камня может достигаться при определенной величине общей удельной поверхности добавки, и в тоже время, при одном и том же значении данного показателя, наибольший прирост прочности должны обеспечиваться добавкой, которая не способствует увеличению водопотребности вяжущего и характеризуется достаточно высокой гидравлической активностью. Кроме перечисленных факторов, влияющих на структурообразование цементного камня необходимо учитывать также активность поверхности добавок их гранулометрический состав, а также их дозировку. Оптимальное сочетание данных факторов путем их варьирования может позволить повысить эффективность использования минеральных добавок в цементе и бетонах.

Анализ литературных источников показал, что в настоящее время применяется широкий спектр тонкодисперсных добавок, отличающихся разнообразием генезиса, структуры, свойств и условий получения [2-22]. Стоит отметить, что за рубежом в качестве активных минеральных добавок к цементам в основном применяют отходы черной металлургии (шлак, зола-унос, золошлаковые отходы) [4, 5, 9, 10], а также микрокремнезем [12, 13], стекольный порошок [14, 15] и высокоактивный метакаолин [17], который в последние годы набирает все большую популярность в мире. В России, кроме перечисленного выше, есть опыт использования в этих целях более широкого спектра техногенного сырья [18-22], который постоянно расширяется.

Нами была рассмотрена возможность использования в качестве минеральной добавки к цементам вулканического туфа Камчатки. Актуальность данного исследования обусловлено тем, что с интенсивно развивающимися темпами строительства все сильнее возрастает дефицитом природного сырья для производства строительных материалов. В тоже время, ежегодные объемы продуктов вулканической деятельности по всему миру исчисляются сотнями миллионов тонн и в большинстве случаев они складываются на поверхности, образуя техногенные месторождения, которые в свою очередь пылят, занимают значительные площади и т.д.

Таким образом, целью данного исследования явилось повышение эффективности использования цементов, а также расширение сырьевой базы строительных материалов за счет использования вулканического туфа Камчатки.

Методология. Помол минеральной добавки производился в вибрационной лабораторной мельнице. Удельная поверхность дисперсных материалов измерялась с помощью прибора СОРБИ-М путем сравнения объемов газа-адсорбата, сорбируемого исследуемым образцом и стандартным образцом материала с известной удельной поверхностью. В качестве газа-адсорбата используется азот. Измерение удельной поверхности проводится по 4-х точечному методу БЭТ. Активность породообразующих минералов по отношению к гидроксиду кальция определяли по методу Запорожца. Анализ морфологии новообразований проводился с помощью сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения TESCAN MIRA 3 LMU, включающий энергодисперсный спектрометр X-MAX 50 Oxford Instruments NanoAnalysis.

Основная часть. Ранее с целью повышения эффективности использования вулканического туфа Камчатки, а также расширения сырьевой базы строительных материалов были исследованы его состав и свойства и проведено сравнение по основным показателям с другими песками техногенного происхождения, которые в настоящее время применяются при производстве строительных материалов. Это позволило установить, что основная особенность применения данного сырья, будет обусловлена его минералогическим составом и, в частности, наличием в его в составе каолинита, который

обеспечивает лучшую размолоспособность туфа в сравнении с кварцевым песком, однако способствует снижению коэффициента качества данного сырья как компонента композиционного вяжущего [23]

Как уже отмечалось, эффективность использования минеральных добавок зависит от ряда факторов, среди которых одно из определяющих мест занимает удельная поверхность. В связи, с чем нами были проведены исследования изменения сорбционной способности, гранулометрии, активной удельной поверхности и характера распределения пор вулканического туфа домолотого до 300, 400 и 500 м²/кг.

Согласно полученным результатам для вулканического туфа в естественном состоянии поглощение СаО к 25 часам составляет 0,235 мг СаО/г добавки (рис. 1, кривая 1). При этом было установлено, что с увеличением удельной поверхности вулканического туфа степень поглощения оксида кальция изменяется не значительно, так при удельной поверхности 300 м²/кг оно составило – 0,249 мг СаО/г добавки, при 400 м²/кг – 0,332 мг СаО/г добавки, при 500 м²/кг – 0,263 мг СаО/г добавки. Таким образом при использовании туфа в качестве минеральной добавки наиболее целесообразным является ее помол до удельной поверхности 400 м²/кг, так как дальнейшее увеличение дисперсности будет вести к более высоким затратам электроэнергии и снижению активности.

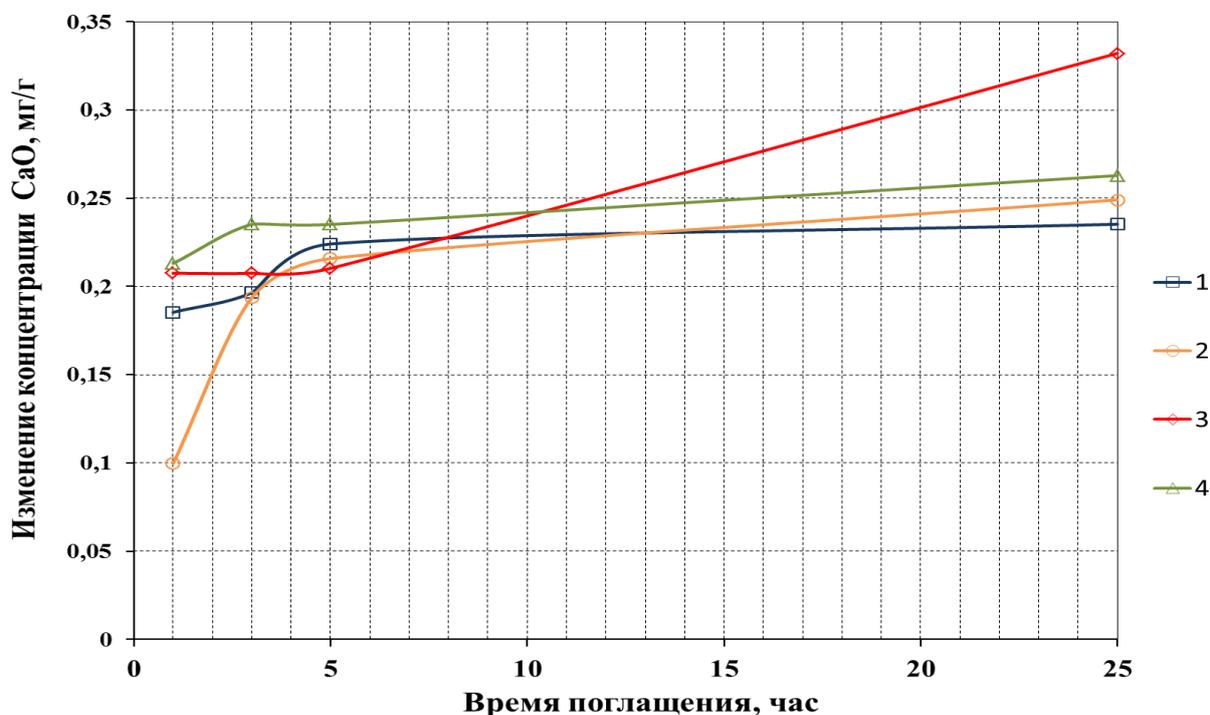


Рис. 1. Сорбционная способность вулканического туфа в естественном состоянии (1) и домолотого до удельной поверхности: 300 м²/кг (2); 400 м²/кг (3); 500 м²/кг (4)

Также было установлено, что с увеличением дисперсности растут показатели активной удельной поверхности и объема пор с радиусом меньше 94,6 нм (табл. 1), характер распределения пор изменяется в сторону увеличения объема пор меньшего диаметра (табл. 2).

Анализ гранулометрии исследуемого сырья показал, что с ростом дисперсности увеличивается количество более мелких частиц, однако характер их распределения не меняется (рис. 2).

Таблица 1

Активная удельная поверхность

Удельная поверхность вулканического туфа (м ² /кг)	Удельная поверхность (метод БЭТ) (м ² /г)	Объем пор с радиусом меньше 94,6 нм (см ³ /г)
Естественное состояние	3.2 ± 0.4	0.007
300	8.1 ± 0.4	0.003
400	9.5 ± 0.2	0.003
500	11.6 ± 0.5	0.003

Таблица 2

Распределение пор

D _i , нм	dD _i , нм	dV _i , см ³ при удельной поверхности туфа м ² /кг			
		естественное	300	400	500
3.4957	0.76746	0.0053	0.0013717	0.0024176	0
4.4297	1.1007	0.001445	0	0	0
5.8631	1.7661	0.00034938	0	0	0
8.4406	3.389	0.00076795	0	0	0
14.998	9.725	0	0	0	0
23.943	8.1666	0	0	0	0
33.434	10.815	0	0	0	0
51.406	25.128	0	0	0	0
79.642	31.345	0	0	0	0.0028211
142.29	93.946	0.0019697	0	0	0

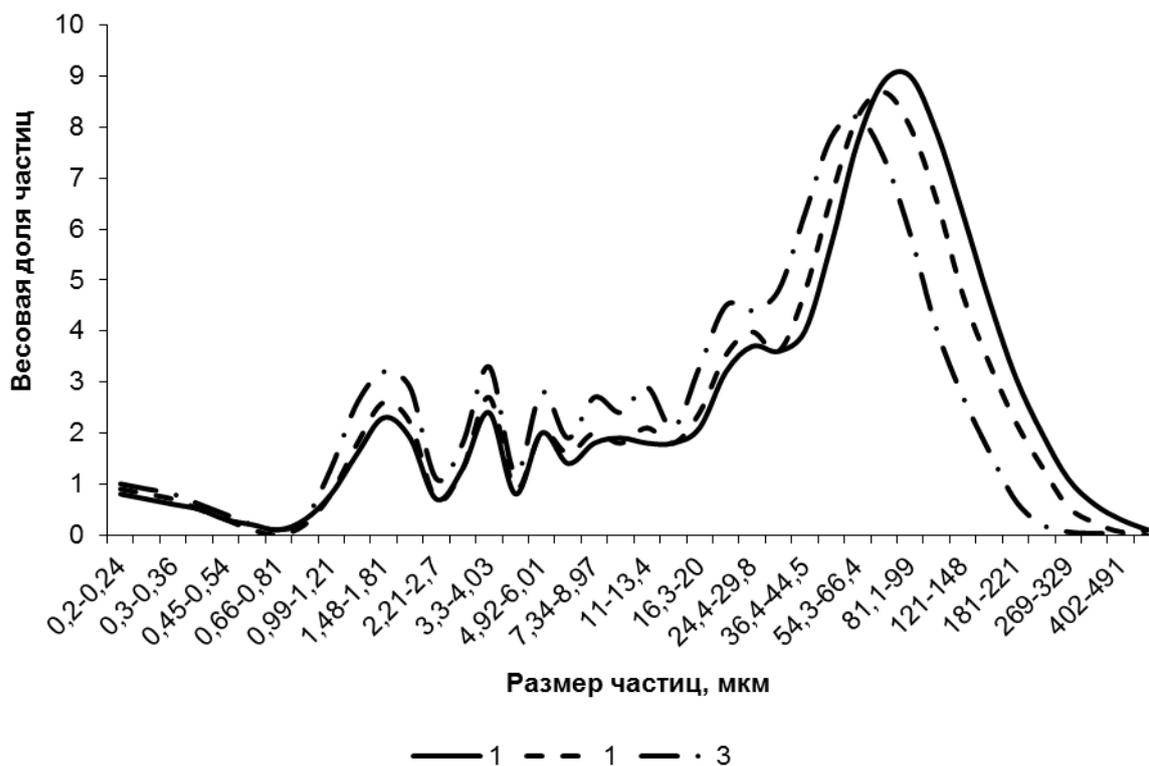


Рис. 2. Гранулометрия вулканического туфа, домолотого до удельной поверхности
1 – 300 м²/кг; 2 – 400 м²/кг; 3 – 500 м²/кг

Таким образом на основании проведенных исследований можно сделать вывод, что наиболее целесообразным являться домол вулканического туфа до удельной поверхности $400 \text{ м}^2/\text{кг}$ дальнейшее увеличение будет способствовать повышению энергозатрат, снижению сорбционной способности, а также повышению количества воды затворения, что в свою очередь негативно отразится на прочностных характеристиках конечных изделий.

Дальнейшие исследования были направлены на определения оптимальной дозировки туфа, обеспечивающей максимальные показатели предела прочности при сжатии цементного камня. Для этих целей вулканический туф, домолотый до удельной поверхности $400 \text{ м}^2/\text{кг}$, вводился в цемент в количестве от 2,5 до 20 %, в качестве контрольного выступал чистый цементный камень.

Анализ полученных результатов показал, что максимальный прирост прочности порядка 24 % от чистого портландцемента достигается при введении вулканического туфа в количестве 12,5 %, при дальнейшем увеличении наблюдается сброс прочности (рис. 3.).

Изучение фотографий микроструктуры образцов позволило установить, что для чистого портландцемента характерна матрица с большим количеством пор и микротрещин, основная масса представлена раскристаллизованными рентгеноаморфными новообразованиями, на фоне

которых просматриваются гексагональные пластины портландита.

Введение в состав цемента 12,5 % вулканического туфа способствует формированию более плотной микроструктуры, при этом четко различимы системы игольчатых и пластинчатых новообразований заполняющих анизометричные и изометричные поры. Это способствует формированию жесткой матрицы с меньшим количеством пор, что и предопределяет повышение прочности при сжатии цементного камня.

Выводы. Были выявлены закономерности изменения свойств (сорбционная способность, гранулометрия, активная удельная поверхность, распределение пора) вулканического сырья Камчатки в зависимости от степени помола, что позволило установить оптимальную удельную поверхность туфа при применении его в качестве минеральной добавки.

Установлена оптимальная дозировка вулканического туфа, позволяющая за счет оптимизации микроструктуры цементного камня повысить предел прочности при сжатии на 24 %.

Таким образом, доказана целесообразность использования вулканического туфа Камчатки в качестве минеральной добавки, что будет способствовать не только повышению эффективности использования цемента, но и расширению сырьевой базы строительных материалов, а также снижению прессинга на окружающую среду.

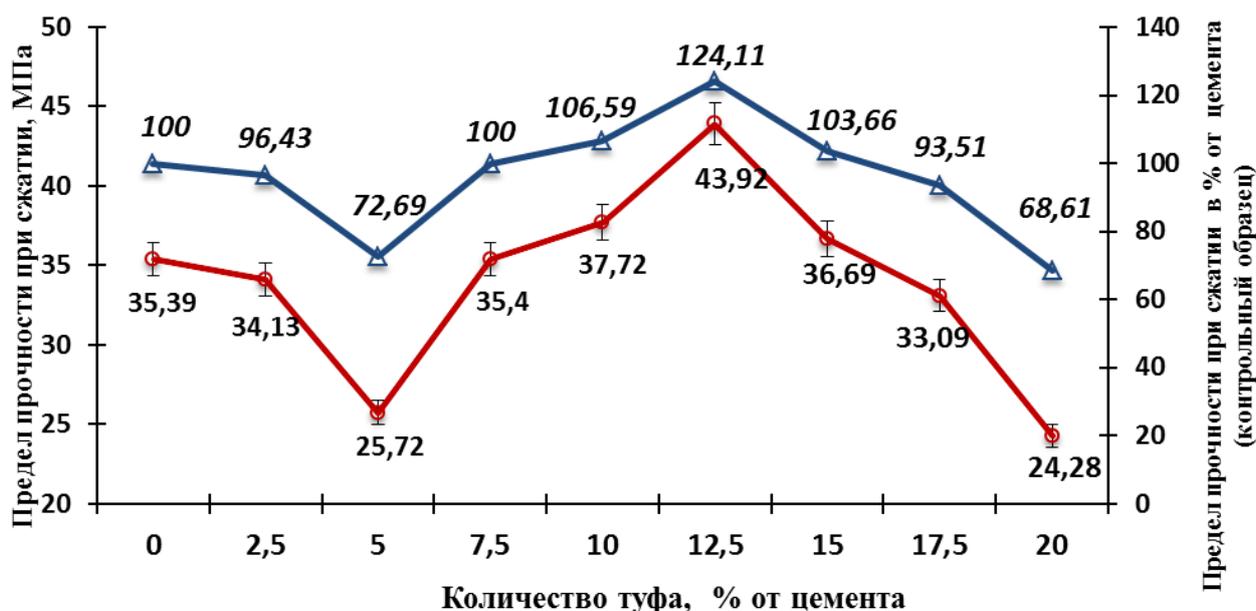


Рис. 3. Зависимость предела прочности при сжатии цементного камня от процентного содержания вулканического туфа

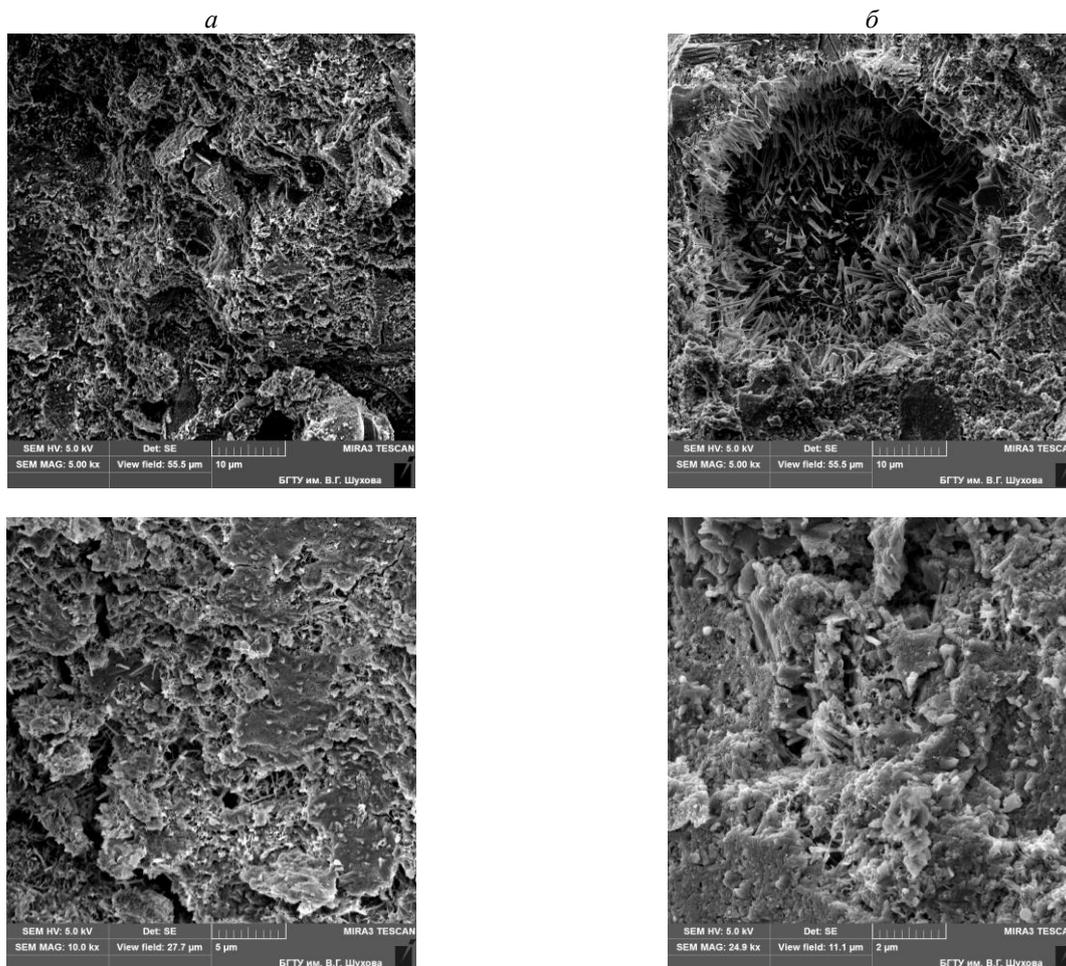


Рис. 4. Морфология новообразований чистого портландцемента (а) и с содержанием 12,5 % вулканического туфа, домолотого до удельной поверхности 400 м²/кг (б)

**Работа выполнена в рамках Гранта Президента Российской Федерации МК-5667.2013.8 и Программы стратегического развития БГТУ им. В.Г. Шухова на 2012–2016 годы.*

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Высоцкий С.А. Минеральные добавки для бетонов // Бетон и железобетон. 1994. №2. С. 7–10.
2. Лесовик В.С., Жерновой Ф.Е., Глаголев Е.С. Использование природного перлита в составе смешанных цементов // Строительные материалы. 2009. № 6. С. 84–87.
3. Lesovik V.S., Ageeva M.S., Mahmoud Ibrahim Husni Shakarna, Allaham Yasser Seyfiddinovich, Belikov D. A. Efficient binding using composite tuffs of the Middle East // World Applied Sciences Journal. 2013. №24 (10). Pp. 1286–1290.
4. Beushausen H., Alexander M., Ballimb Y. Early-age properties, strength development and heat of hydration of concrete containing various South African slags at different replacement ratios // Construction and Building Materials. 2012. Vol. 29. Pp. 533–540.
5. Pal S.C., Mukherjee A., Pathak S.R. Investigation of hydraulic activity of ground granulated blast furnace slag in concrete // Cement and Concrete Research. Vol. 33. 2003. Pp. 1481–1486.
6. Лесовик В.С., Агеева М.С., Иванов А.В. Гранулированные шлаки в производстве композиционных вяжущих // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. № 3. 2011. С. 29–32.
7. Малооков Е.А., Щербинин А.В., Петровский М.Б. Зола-унос – эффективная гидравлическая добавка // Цемент и его применение. 2001. №1. С. 33–35.
8. Урханова Л.А., Ефременко А.С. Применение золы террикоников в качестве активной минеральной добавки в легком высокопрочном бетоне // Строительные материалы. 2012. № 1. С. 32–32.
9. McCarthy, M.J. Towards maximising the use of fly ash as a binder // Fuel. 2006. Vol. 85. Pp. 1944–1949.
10. Wang Xiao-Yong, Lee Han-Seung Modeling the hydration of concrete incorporating fly ash or slag // Cement and Concrete Research. – 2010. Vol. 40. Pp. 984–996.

11. Камалиев Р.Т., Корнеев В.И., Брыков А.С. Портландцемент с добавкой ультрадисперсных кремнеземов // Цемент и его применение. 2009. №1. С. 86–89.
12. Langana B.W., Weng K., Ward M.A. Effect of silica fume and fly ash on heat of hydration of Portland cement // Cement and Concrete Research. 2002. Vol. 32. Pp. 1045–1051.
13. Shannag M.J. High strength concrete containing natural pozzolan and silica fume // Cement and Concrete Composite. 2000. Vol. 22. P. 399.
14. Schwarz N., Neithalath N. Influence of a fine glass powder on cement hydration: Comparison to fly ash and modeling the degree of hydration // Cement and Concrete Research. 2008. Vol. 38. Pp. 429–436.
15. Shayan A., Xu A. Value-added utilization of waste glass in concrete // Cement and Concrete Research. 2004. Vol. 34. Pp. 81–89.
16. Захаров С.А., Калачик Б.С. Высокоактивный метакаолин – современный активный минеральный модификатор цементных систем // Строительные материалы. 2007. №5. С. 56–57.
17. Mostafa N.Y. [etc.] Characterization and evaluation of the pozzolanic activity of Egyptian industrial by-products: I. Silica fume and dealuminated kaolin // Cement and Concrete Research. 2001. Vol. 31 (3). Pp. 467–474.
18. Лесовик Р.В., Гридчин А.М., Строкова В.В. Состояние и перспективы использования сырьевой базы КМА в стройиндустрии // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. 2004. № 3. С. 22–24.
19. Володченко А.Н., Лесовик В.С., Алфимов С.И., Жуков Р.В. Попутные продукты горнодобывающей промышленности в производстве строительных материалов // Современные наукоемкие технологии. 2005. № 10. С. 79–79.
20. Лесовик В.С., Шахова Л.Д., Кучеров Д.Э., Аксютин Ю. С. Классификация активных минеральных добавок для композиционных вяжущих с учетом генезиса // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2012. № 3. С. 10–14.
21. Носова А.Н., Фомина Е.В. Термоактивация опал-кристоболитовой породы – отхода Коркинского угольного месторождения // Технические науки – от теории к практике. 2013. №24. С. 106–111.
22. Алфимова Н.И., Черкасов В.С. Перспективы использования отходов производства керамзита в строительном материаловедении // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2010. №3. С. 21–24.
23. Трунов П.В. Перспективы использования вулканического туфа Камчатки в качестве кремнеземистого компонента композиционных вяжущих // Фундаментальные исследования. 2014. № 3. Ч. 3. 2014. С 490–494.