

Трунов П. В., аспирант

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

К ВОПРОСУ О ПОВЫШЕНИИ ЭФФЕКТИВНОСТИ КОМПОЗИЦИОННЫХ ВЯЖУЩИХ*

trun-pavel@yandex.ru

Исходя из наметившихся в мире тенденций на переориентацию промышленности строительных материалов в сторону бетонов с пониженным содержанием цемента. В связи с чем, такой вид вяжущих, как тонкомолотые цементы имеют определенную перспективу. Однако есть ряд факторов сдерживающих их распространение, одним из которых является энергозатраты связанные с поломом его компонентов. В ходе проведенных исследований были выявленные закономерности изменения длительности помола и предела прочности при сжатии тонкомолотых многокомпонентных цементов с различным содержанием кварцевого песка в зависимости от способа их изготовления. Доказана возможность сокращения продолжительности процесса изготовления тонкомолотых цементов на 30 % при повышении их предела прочности при сжатии на 20 %.

Ключевые слова: композиционные вяжущие, тонкомолотые многокомпонентные цементы, помол, энергоёмкость.

Введение. В настоящее время в мире наблюдается переориентация промышленности строительных материалов на бетоны с пониженным расходом цемента [1–10]. Композиционные вяжущие (КВ), такие как тонкомолотые цементы (ТМЦ) и вяжущие низкой водопотребности (ВНВ), в которых часть (от 10 до 90 %) клинкерной составляющей заменена на кремнеземсодержащий компонент, являются одним из перспективных материалов, который может лечь в основу создания высокоэффективных бетонов [11–23]. Однако есть ряд причин, сдерживающих их широкое применение, одной из которых является определенные затраты энергии, связанные с изготовлением КВ.

В настоящее время производство композиционных вяжущих можно осуществить двумя способами [24]. В случае если выпуском КВ занимается цементный завод целесообразно использовать портландцементный клинкер, при этом для помола возможно применение тех же мельниц, что и для изготовления портландцемента. Однако такие производства, на данный момент мало распространены, это связано со значительными затратами, необходимыми на переналадку оборудования.

Наиболее реальным и осуществимым в настоящее время является способ изготовления композиционных вяжущих путем помола товарного портландцемента с добавками.

При этом в обоих случаях возможно осуществлять помол как одно- так и многостадийно.

При одностадийной схеме производится одновременная загрузка всех составляющих КВ и совместный помол, при этом не учитывается различие в гранулометрии и твердости компонентов входящих в состав смеси, что может привести к повышению энергоёмкости процесса,

снижению показателей однородности размолотого материала и как следствие к снижению качественных характеристик конечного продукта.

При многостадийной схеме все компоненты мелятся отдельно до удельной поверхности самого высокодисперсного (например, портландцемента) и далее производится их совместный помол до заданной дисперсности конечного продукта. При этом процесс изготовления значительно усложняется в сравнении с одностадийной схемой, однако позволяет исключить ее недостатки.

В связи с чем основной задачей данных исследований являлось сопоставление длительности помола и качественных характеристик тонкомолотых цементов, изготовленных по одно- и двухстадийной схемах с целью выявления оптимального способа их изготовления.

Методика. Изготовление тонкомолотых цементов осуществлялось в лабораторной шаровой мельнице по двум схемам. Первая заключалась в совместном помоле портландцемента с кварцевым песком (одностадийная схема). Во втором случае – кварцевый песок домалывался до заданной удельной поверхности (300, 400 и 500 м²/кг) затем к нему добавлялся портландцемент и производился совместный помол (двухстадийная схема). В обоих случаях конечная удельная поверхность композиционного вяжущего составляла порядка 500 м²/кг.

Анализ морфологии новообразований проводился с помощью сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения TESCAN MIRA 3 MLU, включающий энергодисперсный спектрометр X-MAX 50 Oxford Instruments NanoAnalysis, а также путем сопоставления рентгенограмм полученных с помощью рентгеновского дифрактометра общего назначения

(ДРОН-3М) работающего в автоматизированном режиме с использованием программы PELDos.

Основная часть. Выявление влияния способа помола на его длительность и качественные характеристики тонкомолотых цементов, изготовленных с различным содержанием кварцевого песка, производилось с помощью метода математического планирования эксперимента. В качестве кремнеземистой добавки при изготовление тонкомолотых цементов использовался кварцевый песок.

Вяжущие изготавливались по двухстадийной технологии. В качестве факторов варьирования направленных на определение оптимальных параметров изготовления композиционных вяжущих были приняты: количество кремнеземистого компонента (70–30 % от массы КВ) и его начальная удельная поверхность (табл. 1).

Выходными параметрами служил предел прочности при сжатии и время, затраченное на изготовление композиционного вяжущего. В качестве контрольных служили показатели композиционных вяжущих, изготовленных совместным помолом компонентов (табл. 2).

Таблица 1

Условия планирования эксперимента

Факторы		Уровни варьирования			Интервал варьирования
Натуральный вид	Кодированный вид	-1	0	1	
Компонент КВ, % от массы	X_1	30	50	70	20
Удельная кварцевого песка, $м^2/кг$	X_2	300	400	500	100

Таблица 2

Характеристики тонкомолотых цементов, изготовленных с использованием кварцевого песка в зависимости от способа помола

ТМЦ-30			ТМЦ-50			ТМЦ-70		
$S_{уд.}$, $м^2/кг$	T^* , мин	$R_{сж.}$, МПа	$S_{уд.}$, $м^2/кг$	T^* , мин	$R_{сж.}$, МПа	$S_{уд.}$, $м^2/кг$	T^* , мин	$R_{сж.}$, МПа
535	50	12,48	537	35	29,03	528	25	38,70

После обработки полученных результатов с помощью метода математического планирования эксперимента, были получены уравнения регрессии (1, 2) и построены зависимости преде-

ла прочности при сжатии (рис. 1, а) и времени затраченного на помол (рис. 1, б) от варьируемых факторов.

$$R_{сж.} = 35,35 - 14,06X_1 - 3,42X_2 - 4,27X_1^2 - 6,16X_2^2 + 2,3X_1X_2 \tag{1}$$

$$T_{помол.} = 22,33 + 7,83X_1 + 0,33X_2 + 1,5X_1^2 + 3X_2^2 \tag{2}$$

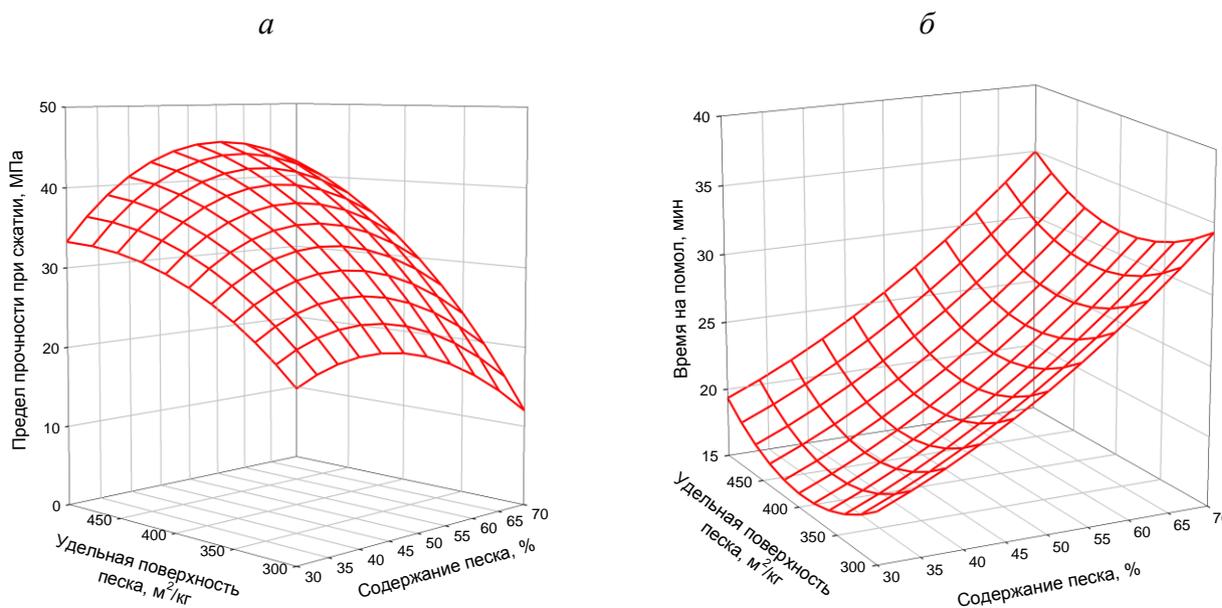


Рис. 1. Зависимость предела прочности при сжатии (а) и времени на помол от количества кварцевого песка и его удельной поверхности

Анализируя полученные результаты, необходимо учитывать, что на скорость размола и активность полученных вяжущих будет влиять ряд факторов, таких как твердость компонентов, способность их к агрегации, соотношение компонентов в смеси и их гранулометрия. Так компоненты с более постоянным размером частиц в отличие от компонентов с разнообразным гранулометрическим составом будут в меньшей степени подвержены агрегации, при этом, чем лучше будет размалываться материал, тем выше будет его склонность к агрегации. Помимо этого необходимо учитывать взаимодействие компонентов при их совместном помолу, которое также будет зависеть от твердости компонентов и от их склонности к агрегации. При характеристике взаимодействия различают «прямое» и «непрямое» влияние. Под «прямым» понимают повышенную адгезию частиц компонентов смеси друг к другу и их агрегацию. Если только один компонент имеет склонность к агрегации, это взаимодействие может способствовать процессу помола, но чаще оно затрудняет его. При «прямом» влиянии более твердый компонент может оказывать абразивное действие на другой. Под «непрямым» понимают влияние компонента содержащегося в смеси в избытке. Положительный или отрицательный характер этого влияния зависит от количества компонента в смеси [25].

В ходе исследований было установлено, что время, затрачиваемое на получение вяжущего заданной удельной поверхности, в не зависимости от способа изготовления, растёт с увеличением доли кварцевого песка в смеси, что является закономерным и обусловлено его большей твердостью в сравнении с портландцементом (рис. 1, а). Необходимо так же отметить, что применение двухстадийной технологии позволяет сократить длительность помола в среднем на 30 %. Это обусловлено тем, что при совместном помолу компонентов с различной размолоспособностью большая часть энергии тратится на диспергирование составляющей, обладающей меньшей твердостью (портландцемент), это в свою очередь препятствует разрушению компонента с большей твердостью (кварцевого песка) и увеличивает длительность помола.

Минимальными затратами времени на помол и максимальными показателями предела прочности при сжатии, в не зависимости от соотношения компонентов в смеси, отличаются вяжущие, изготовленные по двухстадийной технологии с домолом кварцевого песка до удельной поверхности 400 м²/кг. Так для ТМЦ-30 и ТМЦ-50 прирост прочности составил 23 %, а для ТМЦ-70 –20 % при снижении длительности

помола на 40, 34 и 32 % соответственно.

Минимальными показателями прочности при сжатии (рис. 1, б) отличаются вяжущие полученные по двухстадийной технологии с домолом кварцевого песка до удельной поверхностью 500 м²/кг, что можно объяснить тем, что с увеличением дисперсности кварцевого песка сокращается время на совместный помол компонентов вяжущего и как следствие снижается тонкость помола частиц цемента, что и приводит к сбросу прочности. Снижение данного показателя у вяжущих, изготовленных совместным помолом компонентов можно объяснить тем, что частицы цемента входящие в их состав за счет абразивного воздействия на них частиц кварца будут отличаться большей тонкостью помола, что в свою очередь приводит к росту водопотребности и осадочных деформации композиционных вяжущих и, как следствие, сбросу прочности.

Анализ микроструктуры композиционных вяжущих, изготовленных совместным и раздельным помолом компонентов позволил выявить различия в характере новообразований. Наиболее ярко выраженные структурные единицы были выявлены при рассмотрении ТМЦ-70, что обусловлено содержанием большего количества клинкерной составляющей.

Так для ТМЦ-70, полученного путем совместного помола портландцемента и кварцевого песка характерна плотная масса, сложенная из слабо ограненных, плохо раскристаллизованных и вероятнее всего рентгеноаморфных новообразованиями, в пустотах просматривается рыхлая сетка столбчатых новообразований. И в тоже время для данного вида вяжущего, полученного путем раздельного помола портландцемента и кварцевого песка с домолом последнего до 400 м²/кг характерны более мелкие игольчатые новообразования образующие плотную систему. Также просматриваются зерна кварца, плотно покрытые продуктами гидратации, это свидетельствует о хорошем сцеплении зерен заполнителя с цементирующим веществом.

Микроструктура ТМЦ-50, полученного путем совместного помола компонентов представлена большим количеством хорошо сформированных кристаллов портландита, окруженных рентгеноаморфным веществом, в то время как применение раздельной технологии способствует формированию у данного вида вяжущих игольчатых новообразований, заполняющих поровое пространство.

Исходя из незначительного содержания в составе ТМЦ-30 клинкерной составляющей и большего в сравнении с ТМЦ-70 и ТМЦ-50 водозатворения, при его исследовании анализ

морфологии новообразований был затруднен. Однако, стоит отметить, что основная масса данного вида вяжущего, полученного совместным помолом компонентов, рыхлая, состоит из отдельных агрегатов, имеющих вид хлопьев, окруженных поровым пространством с довольно слабыми контактами. В то время как микроструктура вяжущего, полученного по двухстадийной технологии отличается меньшим количеством пор и микротрещин, а также более плотной контактной зоной частиц кварцевого песка с основной массой, что вероятно обусловлено более однородной гранулометрией частиц, а также тем, что кварц в данном случае обладая большей удельной поверхностью и как следствие активностью, чем при совместном помолке компонентов, выступает в качестве центров кристаллизации, способствуя формированию на своей поверхности более плотной системы новообразований.

Анализ характера новообразований проведенный с помощью РФА, выявил снижение интенсивности пиков $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (4,93; 2,63; 1,93 Å) и SiO_2 (4,26; 3,35; 2,45; 2,29; 1,82 Å) на рентгенограммах ТМЦ-70 и ТМЦ-50, изготовленных по двухстадийной схеме с домолом кварцевого песка до 400 м²/кг (рис. 2, а-2, б-2) в сравнении с

аналогичными вяжущими полученными путем совместного помола компонентов (рис. 2, а-1, б-1). Также было установлено, что в вяжущих, полученных по двухстадийной схеме, уменьшается содержание клинкерных минералов, о чем свидетельствует снижение интенсивности пиков и, в частности, отражений алита (3,04; 2,74 Å). Это можно объяснить более интенсивном течением реакций гидратации при применении отдельной технологии, за счет того, что кварцевый песок в таких вяжущих домалывается до более высокой удельной поверхности частично связывает портландит и выполняет роль центров кристаллизации ускоряя твердение и способствуя повышению прочности композита.

Необходимо отметить, что ТМЦ-50, изготовленное по двухстадийной схеме с домолом кварцевого песка до 500 м²/кг отличается максимальной интенсивностью пиков портландита, кварца и алита (рис. 4.5, б-3) в сравнении с вяжущими, полученными по альтернативным технологиям. Это обусловлено тем, что песок, с такой дисперсностью, внося основной вклад в общую удельную поверхность композиционного вяжущего, способствует увеличению размеров частиц цемента, что в свою очередь замедляет процесс гидратации клинкерных минералов.

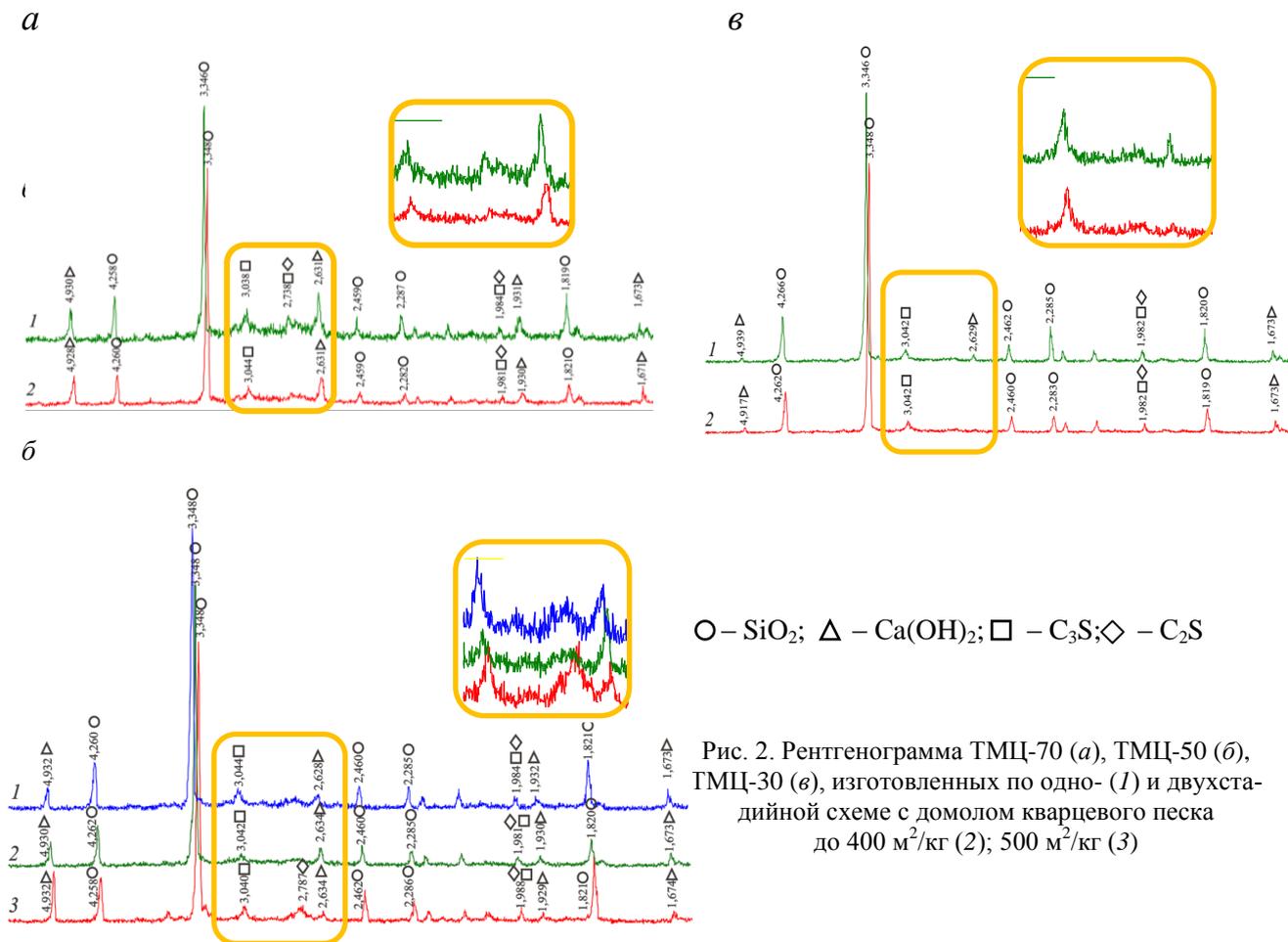


Рис. 2. Рентгенограмма ТМЦ-70 (а), ТМЦ-50 (б), ТМЦ-30 (в), изготовленных по одно- (1) и двухстадийной схеме с домолом кварцевого песка до 400 м²/кг (2); 500 м²/кг (3)

Таким образом на основании исследований микроструктуры композиционных вяжущих можно сделать вывод, что применение двухстадийной схеме (с домолом кварцевого песка до 400 м²/кг) для получения тонкомолотых многокомпонентных цементов, способствует интенсификации процессов гидратации, а также частичному связыванию портландита, что в свою очередь приводит к формированию более плотной однородной структуры композита, и предопределяет прирост прочности при сжатии в сравнении с аналогичными по составу КВ, изготовленными по одностадийной технологии.

Выводы. В ходе эксперимента были выявлены закономерности изменения активности и времени затрачиваемого на помол тонкомолотых цементов в зависимости от способа изготовления композиционных вяжущих, количества кварцевого песка в смеси и его начальной удельной поверхности.

Доказано, что вне зависимости от соотношения компонентов в смеси, применение разделного помола способствует существенному сокращению длительности процесса изготовления композиционных вяжущих, что обусловлено снижением негативного воздействия агрегации частиц. При этом наиболее целесообразным является домол кварцевого песка до удельной поверхности 400 м²/кг, что позволяет сократить время и как следствие энергозатраты на изготовление композиционных вяжущих в среднем на 30 % при увеличении их активности на 20 %.

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

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Lesovik R.V., Klyuyev S.V., Klyuyev A.V., Netebenko A.V., Kalashnikov N.V., Fiber Concrete on Composite Knitting and Industrialsand KMA for Bent Designs // World Applied Sciences Journal. Vol. 30. 2014. №8. Pp. 964 – 969.
2. 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.
3. Lesovik V. S., Alfimova N. I. Savin A. V., Ginzburg A. V., Shapovalov N. N. Assessment of passivating properties of composite binder relative to reinforcing steel // World Applied Sciences Journal. 2013. 24 (12). 1691–1695
4. Лесовик Р.В., Ключев С.В. Фибробетон на композиционных вяжущих и техногенных пес-

ках Курской магнитной аномалии для изгибаемых конструкций // Инженерно-строительный журнал. 2012. Т29. №3. С. 41-47.

5. Лесовик Р.В., Ключев С.В. Техногенные пески для производства высококачественного фибробетона // Строительные материалы оборудование, технологии XXI века. 2012. №8. С. 31.

6. Строкова В. В., Алфимова Н. И., Наваретте Велос Ф. А., Шейченко М.С. Перспективы использования вулканического песка Эквадора для производства мелкозернистых бетонов // Строительные материалы. 2009 № 2. С. 32–33.

7. Лесовик В.С., Сулейманова Л.А., Кара К. А. Энергоэффективные газобетоны бетоны на композиционных вяжущих для монолитного строительства // Известие вузов. Строительство. 2012. №3. С. 10–20.

8. Лесовик Р.В., Алфимова Н.И., Ковтун М.Н., Ластовецкий А.Н. О возможности использования техногенных песков в качестве сырья для производства строительных материалов* // Региональная архитектура и строительство. 2008. №2. С. 10–15.

9. Лесовик Р.В., Алфимова Н.И., Ковтун М.Н. Стеновые камни из мелкозернистого бетона на основе техногенного сырья // Известие вузов. Строительство. 2007. №11. С. 46–49.

10. Курбатов В.Л., Лесовик Р.В., Комарова Н.Д., Алфимова Н.И., Ковтун М.Н. Стеновые блоки из мелкозернистого бетона на основе техногенного песка Северного Кавказа // Строительные материалы. 2006. № 11. С. 87–89.

11. Алфимова Н.И., Лесовик В.С., Савин А.В., Шадский Е.Е. Перспективы применения композиционных вяжущих при производстве железобетонных изделий // Вестник Иркутского государственного технического университета. 2014. №5 (88). С 95-99.

12. Шейченко М.С., Алфимова Н.И., Попов М.А., Калатоzi В.В. Мелкоштучные изделия на основе композиционных вяжущих с использованием отходов Кавдорского месторождения // В сборнике: Инновационные материалы и технологии (XX научные чтения) Материалы Международной научно-практической конференции. 2013. С. 302-305.

13. Алфимова Н.И., Вишнеvская Я.Ю., Трунов П.В. Оптимизация условий твердения композиционных вяжущих : монография. Германия: Изд-во LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG. 2012. 97 с. ISBN 978-3-8484-1919-7.

14. Шейченко М.С., Алфимова Н.И., Попов М.А., Калатоzi В.В. Мелкоштучные изделия на основе композиционных вяжущих с использованием отходов Ковдорского месторождения // Инновационные материалы и технологии: Меж-

дунар. науч.-практ. конф., Белгород, 11 – 12 окт. 2011 г. Белгород : Изд-во БГТУ, 2011. Ч. 1. С. 302–305

15. Алфимова Н.И., Вишневская Я.Ю., Трунов П.В. Композиционные вяжущие и изделия с использованием техногенного сырья. Использование техногенного алюмосиликатного сырья в строительном материаловедении: монография. Saarbrücken. Изд-во LAP. 2013. 127 с. ISBN 978-3-659-35755-8.

16. Пат. 2385301 Российская Федерация, МПК С 04В 7/02 С. Композиционное вяжущее / Лесовик В.С., Хархардин А.Н., Вишневская Я.Ю., Алфимова Н.И., Шейченко М.С., Трунов П.В. // заявитель и патентообладатель Белг. гос. тех. универ. им. В.Г. Шухова – № 2009109034/03; заявл. 11.03.2009; опубл. 27.03.10, Бюл. №9 (П.ч.) – 4 с.

17. Алфимова Н.И., Вишневская Я. Ю., Юракова Т. Г., Шаповалов Н. Н., Лугинина И.Г.К вопросу о твердении композиционных вяжущих в условиях тепловлажностной обработки // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2014. №4. С. 16–19.

18. Лесовик В.С., Алфимова Н.И., Вишневская Я.Ю., Савин А.В. Влияние гидротермальной обработки и давления на структурообразование композиционных вяжущих // Технологии бетонов. 2013. № 10. С. 38–39.

19. Лесовик Р.В., Топчиев А.И., Агеева М.С., Ковтун М.Н., Алфимова Н.И., Гринев А.П. Пути повышения эффективности мелкозерни-

стого бетона // Строительные материалы оборудование, технологии XXI века. 2007. №7. С. 16–17.

20. Шейченко М.С., Лесовик В.С., Алфимова Н.И. Композиционные вяжущие с использованием высокомагнезиальных отходов Ковдорского месторождения // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2011. №1. С. 10–14.

21. Лесовик Р.В., Клюев А.В., Клюев С.В. Мелкозернистый сталефибробетон на основе техногенного песка для получения сборных элементов конструкций // Технология бетонов. 2014. №2 (91). С. 44–45.

22. Клюев С.В., Нетребенко А.В., Дураченко А.В., Пикалова Е.К. Фибробетонные композиты на техногенном сырье // Сборник научных трудов Sword/ 2014. Т. 19. №1. С. 34–36.

23. Лесовик Р.В., Клюев С.В. Мелкозернистый сталефибробетон на техногенных песках // Бетон и железобетон. 2013. №5. С. 27–30

24. Трунов П.В., Алфимова Н.И., Вишневская Я.Ю., Евтушенко Е.И. Влияние способа помола на энергоемкость изготовления и качественные характеристики композиционных вяжущих // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2012. №4. С. 37–39.

25. Теория цемента: монография. Под ред. А. А. Пашенко. К.: Издательство Будвельник. 1991. 168 с. ISBN 5-7705-0321-1.