

МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ИСКУССТВЕННЫЙ КАМЕНЬ НА ОСНОВЕ ОТСЕВОВ ДРОБЛЕНИЯ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД

Кононова О. В.¹, Черепов В. Д.²

¹ФГБОУ ВПО «Поволжский государственный технологический университет», Йошкар-Ола, Россия (424000, Йошкар-Ола, пл. Ленина, 3), e-mail: ov-kononova@mail.ru, ansernik3@gmail.com

²ФГБОУ ВПО «Поволжский государственный технологический университет», Йошкар-Ола, Россия (424000, Йошкар-Ола, пл. Ленина, 3), e-mail: CherepovVD@volgatech.net

Выполнены исследования, направленные на комплексное использование отсевов дробления карбонатных пород различного состава в производстве искусственного строительного камня. Исследовано влияние состава комбинированного заполнителя и технологии на формирование свойств искусственного камня. Установлено, что водостойкость искусственного камня на основе отсевов дробления карбонатных пород можно повысить введением модифицирующих добавок. Химическая модификация искусственного камня на основе отсевов дробления карбонатных пород с содержанием цемента 10–20 % повышает коэффициент водостойкости с 0,63–0,66 до 0,84–0,97 %. Исследована взаимосвязь роста водостойкости и состава искусственного камня. Разработана технология изготовления водостойкого прессованного искусственного камня на основе модифицированных отсевов дробления карбонатных пород с прочностью при сжатии 25 МПа и морозостойкостью F50. Опытно-производственные испытания подтвердили эффективность предложенной технологии. Внедрение результатов исследования решает проблему утилизации отсевов дробления карбонатных пород.

Ключевые слова: искусственный камень, отсевы дробления карбонатных пород, комбинированный заполнитель, химическая модификация, морозостойкость, водостойкость.

MODIFIED SCREENINGS CRUSHING OF CARBONATE ROCKS BASED ARTIFICIAL STONE

Kononova O. V.¹ Cherepov V. D.²

¹Volga State University of Technology, Yoshkar-Ola, Russia (424000, Yoshkar-Ola, Lenin square,3) e-mail: ov-kononova@mail.ru, ansernik3@gmail.com

²Volga State University of Technology, Yoshkar-Ola, Russia (424000, Yoshkar-Ola, Lenin square,3) e-mail: CherepovVD@volgatech.net

The studies aimed at the integrated use of different composition screenings crushing of carbonate rocks in the building stone manufacture. Found that the screening crushing of carbonate rocks based artificial stone water resistance can be improved by introducing modifying additives. The combined aggregate composition and technology effect on the artificial stone properties formation investigated. Chemical modification of artificial stone by screenings crushing of carbonate rocks containing 10–20 % cement ratio increases water resistance from 0,63–0,66 to 0,84–0,97 %. The artificial stone water resistance growth and composition correlation studied. Water resistance pressed modified screenings crushing of carbonate rocks based artificial stone with 25 MPa compressive strength and F50 frost resistance manufacturing technology found. Pilot production trials have confirmed the effectiveness of the proposed technology. The research results implementation solves the problem of screenings crushing of carbonate rocks disposal.

Key words: artificial stone, screenings crushing of carbonate rocks, combined aggregate, chemical modification, frost resistance, water resistance.

Введение

Комплексное применение местного минерального сырья в производстве строительных материалов существенно снижает транспортные расходы, что способствует понижению стоимости строительной продукции [5]. Анализ физико-технических свойств карбонатных пород республики Марий Эл (РМЭ) показал, что они представлены неоднородными доломитизированными известняками и доломитами и содержат до 6–5 глинистых примесей. Марка карбонатного щебня при испытании на дробимость не превышает 300 [3].

В процессе разработки карбонатных пород на щебень образуется большое количество отсеков дробления. Проблема рационального использования отсеков дробления карбонатных пород (ОДКП) в РМЭ сегодня не решена. Привлекательным для применения их в строительстве является высокая материалоемкость отрасли. Достоинством этого практически не востребованного сырья является его экологическая безопасность. Удельная эффективная активность естественных радионуклидов карбонатных пород составляет 25 ± 3 Бк/кг при допустимом уровне до 370 Бк/кг.

Практическое решение проблемы эффективного использования ОДКП в производстве сухих и готовых растворных и бетонных смесей, бетона и железобетона, в полной мере возможно лишь при широком и всестороннем использовании модифицирующих добавок [6, 2].

Результаты экспериментальных исследований ряда авторов показывают, что с учетом тонкодисперсной природы и пористости, присущих отсевам дробления карбонатных пород, перспективным представляется также использование их для производства искусственного стенового камня методом полусухого прессования. В частности, получены водостойкие жесткопрессованные цементно-меловые композиции с марками по прочности М 150 и более и морозостойкостью F 35 на основе легкоразмокаемого и малопрочного мела с использованием принципов механохимической активации. В основе технологии их получения лежит регулирование зернового состава, интенсификация перемешивания и использование гидрофобных добавок. Применение гидрофобных добавок позволило значительно улучшить качество гиперпрессованного кирпича на основе карбонатных пород, повысить его морозостойкость и уменьшить образование высолов [4].

Одним из главных условий рационального применения доломитов в сочетании с портландцементом в составе искусственного строительного камня является получение атмосферостойкого долговечного материала. В технической литературе имеются сведения о возможности протекания процесса щелочно-карбонатной коррозии при использовании доломитов в цементных бетонах проходящей с увеличением объема [1]. При этом описан механизм щелочно-карбонатной коррозии, сопровождающейся увеличением объема, началом которой является химическое взаимодействие доломита со щелочами цемента по схеме: $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + 2\text{ROH} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{CaCO}_3 + \text{R}_2\text{CO}_3$. Протекание подобной реакции маловероятно. Часто предполагают, что наиболее активные металлы (Na, K) в электрохимическом ряду напряжений могут вытеснять менее активные металлы из солей в водных растворах. Однако следует учитывать, что радиус ионов K^+ и Na^+ меньше, чем ионов Mg^{2+} . Электрическое поле, возникающее вблизи ионов Na^+ , K^+ , более сильное, чем у ионов Mg^{2+} . Благодаря этому гидратация ионов Na^+ , K^+ протекает более энергично по сравнению с

гидратацией ионов Mg^{2+} . По этой причине прогидратировавшие щелочные металлы в обычных условиях не вытесняют другие металлы (Mg), стоящие правее в электрохимическом ряду напряжения из водных растворов солей.

Методика и применяемые материалы

Работа была посвящена поиску рациональных путей комплексного применения низкопрочных карбонатных пород, содержащих доломиты и глинистые примеси в производстве строительных материалов. Задача исследования состояла в оценке влияния природных минеральных и современных модифицирующих добавок на свойства прессованного искусственного строительного камня на основе отсевов дробления карбонатных пород. В основу экспериментальных исследований было положено предположение о возможности повышения прочности и водостойкости искусственного строительного камня на основе ОДКП с повышенным содержанием частиц пылевидной фракции за счет применения комбинированного заполнителя, состоящего из смеси ОДКП и природного кварцевого песка, а также за счет применения химических модификаторов.

Установлено, что в отсевах дробления доля частиц щебеночной фракции размером 5–10 мм составляет в среднем 15 %, что связано с применением в промышленных условиях для отсева сеток с квадратными ячейками. Характерной особенностью карбонатных пород РМЭ является наличие слабых зерен, легко разрушающихся при переработке. В итоге в отсевах дробления присутствует значительная доля пылевидных фракций. Мониторинг зерновых составов отсевов дробления карбонатных пород позволил установить, что их изменчивость по содержанию пылевидных фракций варьируется практически от 35 до 60 %. В таблице 2 приведены частные остатки предельных зерновых составов ОДКП после отделения щебеночной фракции.

Таблица 1

Зерновой состав отсевов дробления карбонатных пород

Наименование пробы ОДКП	Частные остатки, % на ситах с размером отверстий, мм:				
	1,25	0,63	0,315	0,16	<0,16
проба № 1	3,22	7,55	20,88	33,60	34,75
проба № 2	8,8	16,32	5,06	10,23	59,59

Исследование гранулометрического состава фракции с размером зерен менее <0,16 мм показывает, что на 85 % она представлена тонкодисперсной фракцией каменной муки с размером частиц < 50 мкм. Испытания подтверждают сравнительно низкую водостойкость композиционного материала на основе немодифицированных ОДКП и портландцемента,

причем выявлено, что при постоянном расходе цемента, чем выше доля пылевидных фракций, тем ниже водостойкость композиционного материала на основе ОДКП.

Для изучения влияния состава комбинированного заполнителя из ОДКП и кварцевого песка на свойства композиционного материала применялась проба № 2 ОДКП с содержанием пылевидной фракции 59,6 %. Проба ОДКП состояла на 80 % из доломита и содержала 6% глинистых минералов. Исследования выполнены на бездобавочном портландцементе ЗАО «Ульяновскцемент» с удельной поверхностью 350 м²/кг. В процессе исследования часть ОДКП заменялась природным кварцевым песком Студенковского карьера РМЭ с модулем крупности 2,08. Из смесей при удельном давлении 15 МПа прессованием формовались образцы цилиндрической формы высотой 70 мм и диаметром 70 мм. Образцы до испытания твердели в нормальных условиях при температуре 20±2°С.

Обсуждение

Исследовались составы с содержанием цемента 10, 20 и 30 %. В возрасте 28 суток оценивалась прочность составов при сжатии в сухом и водонасыщенном состоянии. Результаты испытания прочности образцов приведены на рисунке 1. На рисунке 2 приведено влияние состава на коэффициент водостойкости образцов.

Установлено, что на чистых отсевах ОДКП с ростом содержания цемента с 10 до 30 % прочность образцов в сухом состоянии повысилась с 10,2 до 18,2 МПа, а в насыщенном водой состоянии с 1,0 до 9,3 МПа. Соответственно, коэффициент водостойкости с ростом содержания цемента повышается с 0,1 до 0,51. Анализ результатов эксперимента, приведенных на рисунке 1, показывает, что введение кварцевого песка взамен части ОДКП до установленного предела повышает значения прочности при сжатии образцов как в сухом, так и в водонасыщенном состоянии. Для составов с расходом цемента 10–20 % наилучшие результаты по прочности в сухом и водонасыщенном состоянии обеспечиваются при использовании комбинированного заполнителя, в котором ОДКП на 30–50 % заменены природным кварцевым песком. Для составов с расходом цемента 10 % дальнейшее повышение доли природного кварцевого песка в смеси комбинированного заполнителя сопровождается снижением не только прочности, но и водостойкости образцов.

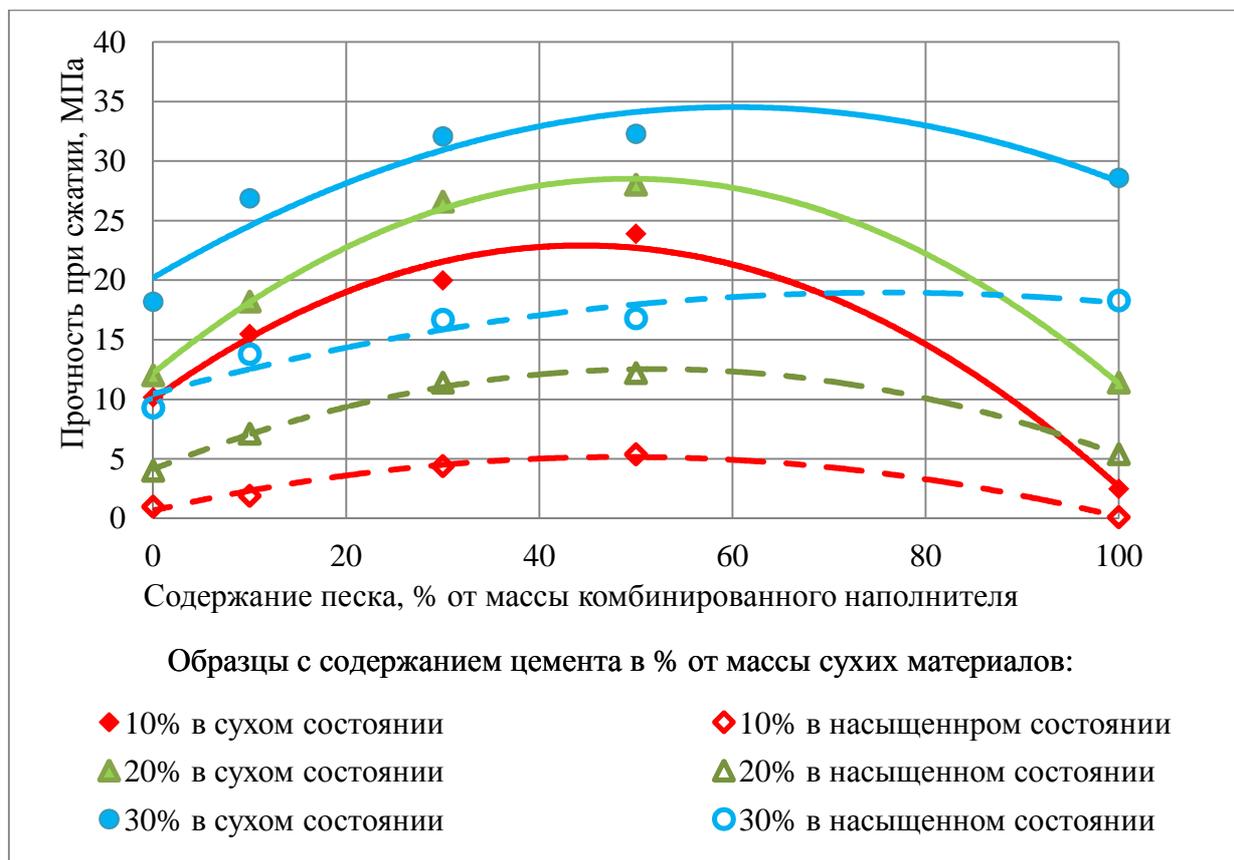


Рисунок 1. Предел прочности при сжатии пресованных образцов на комбинированном наполнителе из смеси ОДКП и природного кварцевого песка

Рациональной признана замена 30 % ОДКП кварцевым песком: в зависимости от содержания цемента прочность образцов в сухом состоянии повысилась с 20,0 МПа до 32,1 МПа, а в водонасыщенном состоянии с 4,4 до 16,7 МПа. Коэффициент водостойкости образцов в зависимости от содержания цемента находился в пределах 0,22–0,52. Таким образом, способствуя повышению прочности, частичная замена ОДКП природным кварцевым песком незначительно повышает водостойкость образцов и не делает их водостойкими. Коэффициент водостойкости K_v остается ниже 0,8.

Увеличение прочности составов за счет применения комбинированного наполнителя в виде смеси природного песка и ОДКП с повышенным содержанием тонкодисперсных фракций объясняется укрупнением зернового состава комбинированного наполнителя, сокращением доли в нем пылевидных фракций, что снижает водопотребность формовочных смесей.

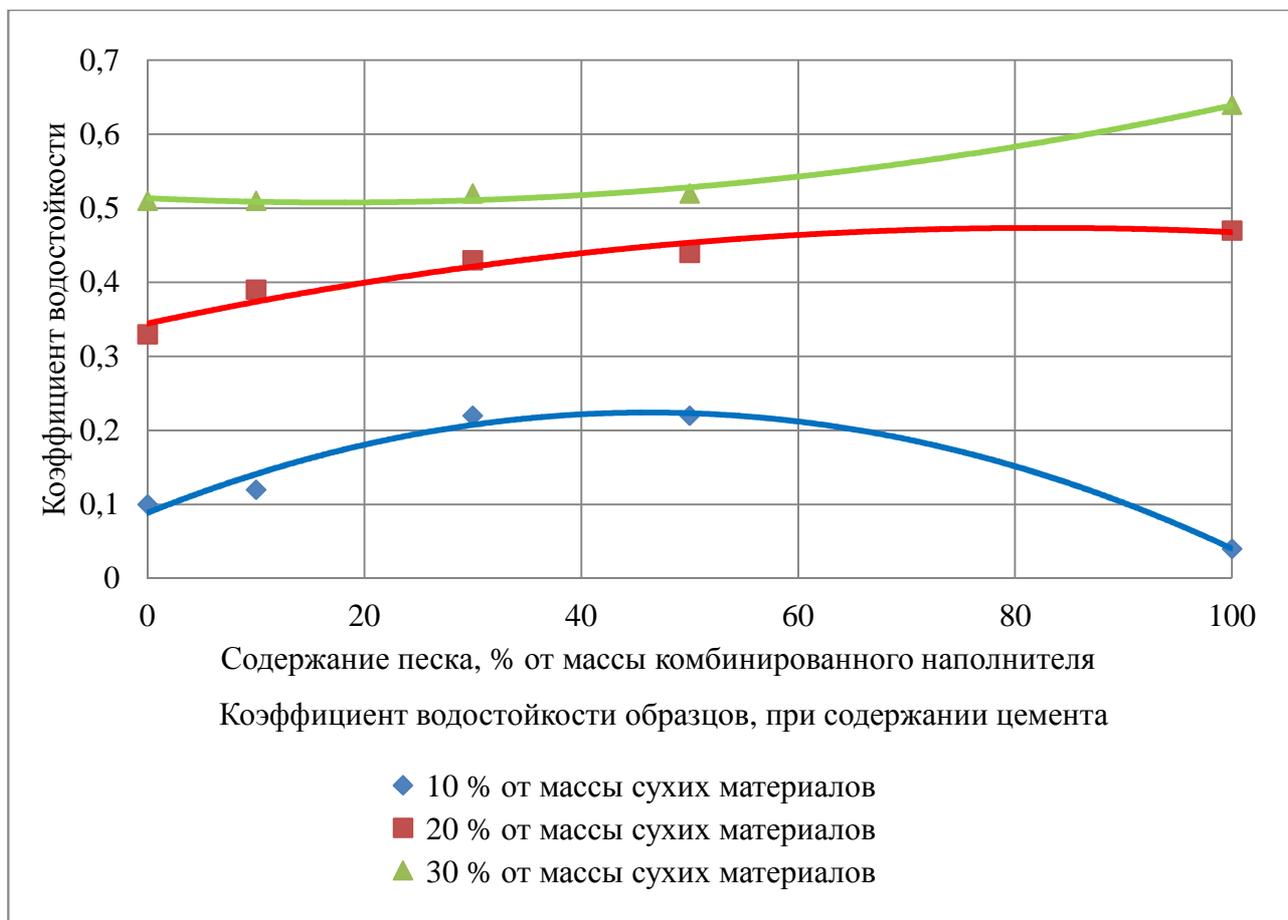


Рисунок 2. Коэффициент водостойкости образцов на комбинированном заполнителе

Выявлена низкая эффективность этого решения в части повышения водостойкости образцов, особенно для составов с пониженным содержанием цемента.

Дальнейшие исследования были направлены на поиск химических модификаторов, обеспечивающих увеличение водостойкости композиционных материалов. В качестве модифицирующей добавки применялся Пенетрон Адмикс ТУ 5745-001-77921756-2006. Исследования выполнялись на смесях портландцемента и ОДКП при варьировании содержания цемента от 10 до 50 %. Выполнены сравнительные испытания по использованию ОДКП, отличающихся зерновым составом. Исследовано влияние прессующего давления на водостойкость модифицированного искусственного камня. Исследована морозостойкость модифицированного искусственного камня.

Экспериментально подтверждено решающее значение модифицирования отсеков дробления карбонатных пород в процессе формирования водостойкого и прочного искусственного строительного камня, основанного на механизме уплотнения структуры искусственного камня через образование кристаллогидратов в форме, обеспечивающей стабильный гидроизоляционный эффект. Результаты исследования составов при рациональном водотвердом отношении $V/T = 0,13$ представлены в таблице 2.

**Влияние добавки Пенетрон Адмикс на водостойкость
прессованного камня на основе ОДКП**

№ п/п	Состав смеси, масс. %				Прочность при сжатии, МПа		Коэф. водостойкости
	Цемент	ОДКП	Пенетрон Адмикс,	Прессующее давление, МПа	в сухом состоянии	в насыщенном водой состоянии	
1	10	90	-	15	10,2	1,0	0,10
2	20	80	-	15	12,0	4,0	0,33
3	10	90	+	15	21,6	13,6	0,63
4	20	80	+	15	28,1	18,6	0,66
5	30	70	+	15	38,3	28,0	0,73
6	40	60	+	15	41,5	33,4	0,80
7	50	50	+	15	50,0	41,3	0,83
8*	10	90	+	18	25,3	21,3	0,84
9*	20	80	+	18	29,6	28,7	0,97
10	10	90	-	18	22,0	13,9	0,63
11	20	80	-	18	29,6	19,8	0,67

Установлено, что при введении добавки Пенетрон-Адмикс и при обеспечении рационального влажностного режима твердения (составы 8* и 9*) образуется структура, с более высокими показателями водостойкости. Анализ полученных результатов показывает, что повышению водостойкости материала способствует как увеличение содержания цемента, так и введение добавки Пенетрон Адмикс. Без модификации образцы с коэффициентом водостойкости 0,8 были получены при увеличении содержания цемента в составах до 40 %. Технология разработанного решения по химической модификация искусственного камня на основе ОДКП с содержанием цемента 10–20 % повышает коэффициент водостойкости с 0,63–0,66 до 0,84–0,97 %.

Результаты лабораторных исследований использованы при выпуске опытной партии искусственного прессованного камня на предприятиях ООО «Форвест» (республика Марий Эл). Рациональные составы с расходом цемента 10–20 % позволяют получать прессованный кирпич марки М 250 с морозостойкостью F50.

Выводы

1. На основании проведенных исследований выявлена ограниченная возможность регулирования прочности и водостойкости искусственного строительного камня на основе ОДКП применением комбинированного заполнителя.

2. Установлено, что наиболее эффективным методом модифицирования структуры искусственного строительного камня, позволяющим использовать отсеvy дробления

неводостойких и низкопрочных карбонатных пород при производстве водостойкого и морозостойкого материала, является применение добавки Пенетрон Адмикс.

Список литературы

1. Зозуля П. В. Карбонатные породы как заполнители и наполнители, в цементах, цементных растворах и бетонах [Электронный ресурс] // Статьи – Гипроцемент-наука: [сайт] /ЗАО «НИЦ «Гипроцемент-Наука». – Режим доступа: <http://www.giprocement.ru/about/articles.html/p+25> (6.10.2009).
2. Калашников В. И. Промышленность нерудных строительных материалов и будущее бетонов // Строительные материалы. – 2008. – № 3. – С. 23–25.
3. Кононова О. В., Черепов В. Д., Солдатова Е. А. Композиционные материалы на основе модифицированных отсеков дробления карбонатных пород // Известия КазГАСУ. – 2011. – № 1 (15). – С. 165–171.
4. Форопонов К. С. Прессованный кирпич на основе мягкого мела и мелоподобных горных пород Ростовской области: Дис. ... канд. техн. наук. – Ростов-на-Дону, 2010.
5. Шелихов Н. С., Рахимов Р. З. Комплексное использование карбонатного сырья для производства строительных материалов // Строительные материалы. – 2006. – Сентябрь. – С. 42–44.
6. Schmidt M. Bornemann R. Möglichkeiten und Crensen von HochfesterBeton // Proc. 14. Jbausil. – 2000. – Bd. 1. – S. 1083–1091.

Рецензенты:

Салихов Мухаммет Габдулхаевич, д-р техн. наук, профессор, зав. кафедрой АД, Поволжский государственный технологический университет, г. Йошкар-Ола.

Краснов Анатолий Митрофанович, д-р техн. наук, доцент, профессор кафедры СМиТС, Поволжский государственный технологический университет, г. Йошкар-Ола.