

СТРОИТЕЛЬСТВО И АРХИТЕКТУРА

УДК 691.32

DOI: 10.34708/GSTOU.2019.18.4.009

ВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВУЛКАНИЧЕСКИХ ПОРОД В ЦЕМЕНТНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

© С.-А. Ю. Муртазаев, М. Ш. Саламанова, Р. Г. Бисултанов, В. А. Байтиев

ГГНТУ им. акад. М. Д. Миллионщикова, Грозный, Россия

КНИИ им. Х. И. Ибрагимова РАН, Грозный, Россия

В данной статье раскрываются особенности формирования структуры цементных композиций с применением активной минеральной добавки вулканического происхождения. Полученные рецептуры композиционных цементов позволят получать высококачественные бетоны с классом прочности от В60 до В100, снижать нормальную плотность бетонных смесей на 25-30%, при этом подвижность смеси остается постоянной. Кроме того, применение данной разработки позволит повышать темпы набора прочностных показателей бетона, что дает вероятность отказа от тепловой обработки и способствует получению необходимой для распалубки прочности за промежуток времени 18-24 часов. *Работа выполнена в рамках исследований по реализации научного проекта № 18-48-200001 «Высококачественные бетоны с повышенными эксплуатационными свойствами на основе местного природного и техногенного сырья», получившего поддержку Российского фонда фундаментальных исследований» (РФФИ).*

Ключевые слова: композиционное вяжущее, вулканический пепел, активные минеральные добавки, гидросиликаты кальция, минеральные добавки, прочность бетона, микроструктура бетона.

Как известно, строительная индустрия нашей страны является одной из самых обширных, но если выделять самое энерго- и ресурсозатратное направление в ней, то можно отметить, что им считается технологический процесс производства портландцемента различных марок и назначения. Поэтому современные подходы, связанные с проектированием предприятий цементной отрасли, основаны на всемерном снижении энерго- и ресурсосбережении, которое возможно при широком использовании вторичного ресурса, как при выборе технологического топлива, так и для разработки композиционных вяжущих на техногенном сырье.

В настоящее время Европейские стандарты настроены на изменение номенклатуры выпускаемых и потребляемых клинкерных це-

ментов с целью получения композиционных вяжущих, удовлетворяющих экологическим нормам, да и являющиеся, к тому же, экономически более привлекательными. Развитие этого направления было ускорено введением нового европейского стандарта EN 197-1, в соответствии с которым наряду с клинкером в качестве основных компонентов цемента могут применяться гранулированный доменный шлак, пуццоланы, золы-уноса, обожженный сланец и силикатная пыль [1-3].

Анализируя статистические данные по объемам выпуска и потребления цементов в странах CEMBUREAU («Европейской цементной ассоциации»), которая объединила двадцать семь национальных отраслевых предприятий и Германии [4, 5], количество многокомпонентных композиций вяжущих превышает

50%, из них необходимо выделить, что количество низкомарочных цементов составило 90%. Конечно, способствует этому увеличению выпуска композиционных вяжущих в первую очередь экологический вопрос, так как уменьшается загрязнение окружающей среды в общем за счет снижения выбросов углекислоты в атмосферу и, безусловно, экономия энергии и природного ресурса. Европейские специалисты считают, что эра бездобавочных портландцементов прошла, что подтверждается введением в действие нового ГОСТ 31108-2003 в России, позволяющего ввод минеральных добавок.

Таким образом, проблемы в цементной промышленности в настоящее время актуальны и затрагивают оптимизацию номенклатуры вяжущих, в частности масштабное развитие производства композиционных вяжущих путем использования в технологии природных и техногенных материалов различного происхождения.

Портландцемент, как мы знаем, считается самым дорогостоящим компонентом бетонных композитов, поэтому ученые всегда ищут подходы, позволяющие не в ущерб свойствам, заменить хотя бы его некоторую часть на более экономически выгодные и доступные минеральные добавки. К ним можно отнести множество материалов минерального состава, которые, в отличие от химических добавок, не растворимы в воде.

Активные минеральные добавки, применяемые в рецептурах многокомпонентных композиций вяжущих, можно классифицировать на две группы:

- активные минеральные добавки, которые являются пуццолановыми и характеризуются гидравлическими свойствами;
- минеральные добавки – тонкодисперсные наполнители, которые способствуют улучшению зернового состава и положительно влияют на структурообразование твердеющего цементного камня и бетона.

ГОСТ 31108-2003 предусматривает в качестве активной минеральной составляющей композиционного цемента использовать доменный гранулированный шлак, отход предприятий черной металлургии, золы-унос,

отходы топливо-энергетической промышленности, микрокремнезем, трепел, опока, глиеж, обожженные сланцы, и тонкодисперсный известняк, применяемый в соответствии с нормативными документами. Также можно использовать в качестве составляющих композиционного вяжущего и другие активные минеральные компоненты, которые будут способствовать улучшению реологических свойств бетона, препятствовать процессам седиментации, тем самым возрастает долговечность бетона.

Традиционная технология получения композиционных вяжущих основана на совмещенном помоле портландцементного клинкера, гипса и реакционно-активного минерального компонента в определенных количествах, регламентированных нормативной документацией. Но проведенными экспериментальными исследованиями установлено, что оптимальная дисперсность индивидуальна для конкретного вида минерального компонента, следовательно, совмещенное измельчение всех компонентов вяжущего отпадает в необходимости. Доказано, что раздельное измельчение составляющих вяжущего до определенной удельной поверхности намного эффективнее, или возможно тонкодисперсные компоненты добавлять в портландцемент или при изготовлении формовочных бетонных смесей.

В данной работе установлено, что в производстве композиционных вяжущих могут быть эффективно использованы активные минеральные добавки вулканического происхождения. Вулканические – это пирокластические горные породы, состоящие из скрепленных между собой мелких обломочных продуктов вулканических выбросов и мельчайших пылевидных частиц лавы. Более крупные обломки выпадают на склонах вулканов, мельчайшие же частицы охлаждаются воздухом и осаждаются на землю в виде вулканического пепла. Если вулканический пепел сохраняет при этом землисто-рыхлое строение, то его часто называют пеплом; если же он в результате вторичных процессов превращается в пористую камневидную породу, – то вулканическим туфом.

По химическому составу добавки вулканического происхождения состоят в основ-

ном из кремнезема и глинозема (70-90%), в них присутствует небольшое количество СаО и MgO (2-4%), щелочей Na₂O и K₂O (3-8%) и гидратной воды, удаляемой при прокаливании (5-10%). По фазовому составу они представляют собой смесь частично аморфизованного стекла (50-80%) и некоторых силикатов и алюмосиликатов, а также их гидратов в кристаллическом состоянии. Обычно в них содержатся и различные примеси. Плотность вулканических пород колеблется в пределах 2300-2600 кг/м³. Насыпная масса в среднем 1200-2000 кг/м³ [7, 8].

Вулканический пепел использовался еще 2000 лет тому назад в Древнем Риме. Римские строители производили цемент для морских сооружений, смешивая известь и вулканические породы. Эту смесь помещали в деревянные формы, куда добавляли морскую воду, которая мгновенно вызывала высокотемпературную химическую реакцию гашения извести. В итоге получались прочнейшие цементные блоки, основным склеивающим веществом в которых является не соединение кальций-силикат-гидраты (C-S-H), а кальций-алюминий-силикат-гидрат (C-A-S-H).

Ученые описали крайне редкий минерал – тоберморит алюминия – один из гидросиликатов кальция (формула – Al Ca₅ Si₆O₁₆ (OH)₂•4H₂O), который образуется при химической реакции цемента с морской водой. Римский бетон не рассыпался, пребывая в агрессивной морской среде, и считается одним из самых износостойчивых строительных материалов на планете.

В древней Армении вулканический пепел и туф служили сырьем для полнотелого кирпича и блоков, которые издавна были популярны среди жителей. Так как прочность кирпича из вулканического пепла аналогична прочности самого лучшего современного кирпича. Ученые из Аргентины предложили целый ряд инновационных технологий, позволяющих без значительных затрат применять вулканический пепел для производства кирпичей. Японские архитекторы спроектировали здание из кирпичей, которые спрессованы с добавлением пепла древнего вулкана Японии Сакурадзима. Японским ученым удалось установить,

что добавление вулканического пепла в массу для строительного кирпича повышает теплопроводность материала, улучшает сопротивляемость влаге и увеличивает его прочность.

Вулканическая штукатурка разработана в Японии и основной составляющей является вулканический пепел. Эта штукатурка полностью адсорбирует неприятные запахи, вредные и токсичные вещества. Здоровая атмосфера в стенах дома, покрытых этим материалом, гарантированно обеспечена. Такая штукатурка сохраняет постоянный, комфортный для человека уровень влажности, то есть в сыром помещении будет впитывать лишнюю влагу, а в сухом – выделять. Да к тому же этот материал не горит.

В странах, где имеются большие запасы вулканического пепла, возрождение этой технологии может быть экономически оправданно. Горные породы вулканического происхождения в России есть в Кабардино-Балкарии и на Камчатском полуострове, и они являются уникальным сырьем для строительной индустрии. В Кабардино-Балкарской Республике (КБР) семь известных месторождений вулканических пород: Заюковское (вулканический туф), Каменское (вулканический туф), Куркужинское (вулканический туф, пепел), Лечинкаевское (облицовочный туф), Нальчикское (вулканический туф, пепел, пемза), Кенженское (вулканический пепел, вулканический туф), Белореченское (вулканический пепел).

В Кабардино-Балкарской Республике (КБР) вулканический пепел применяют в качестве мелкого заполнителя в керамзитобетоне, в плотных и поризованных конструкционно-теплоизоляционных пеплобетонах классов В3,5-В7,5 средней плотностью 1200-1550 кг/м³ и в штукатурных растворах.

В работах [5-8] установлено, что ускорение начальной стадии гидратации в системе «C₃S – вулканический пепел» объясняется тем, что поверхность добавки благоприятно действует на осаждение гидратов, адсорбируя ионы кальция, уменьшает их концентрацию в растворе и ускоряет растворение C₃S. Гидраты скапливаются зонами вокруг зерен C₃S. Формирование структуры цементного камня в присутствии добавок вулканического проис-

хождения основано на взаимодействии гидроксида кальция, выделяющегося при гидратации цемента, с активными компонентами добавки. Реакция взаимодействия $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с SiO_2 вулканического пепла может быть представлена следующим уравнением:



При взаимодействии кремнезема добавки с $\text{Ca}(\text{OH})_2$, образуются тоберморитоподобные гидросиликаты кальция с отношением $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,8-1,5$, при этом состав их зависит от разновидности кремнезема и в пределе может достигать $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. На рисунке 1 приведен механизм гидратации композиционного вяжущего.

Таким образом, анализ состояния проблемы по получению композиционных вяжущих на основе использования тонкодисперсного

сырья вулканического происхождения показывает, что активные пуццоланы, являющиеся ее химической основой, позволяют в качестве составляющих компонентов предусматривать различные проблемы:

- понижение в цементном камне гидрооксида кальция, за счет связывания ее реакционным кремнеземом;
- значительно широкое использование потенциальных возможностей вяжущего, вследствие увеличения процента его гидратации;
- возможность получать стабильные и высокопрочные структуры из труднорастворимых низкоосновных гидросиликатов кальция с повышенной коррозионной стойкостью.

Для определения оптимальной рецептуры композиционных вяжущих на вулканическом пепле и установления аналитической

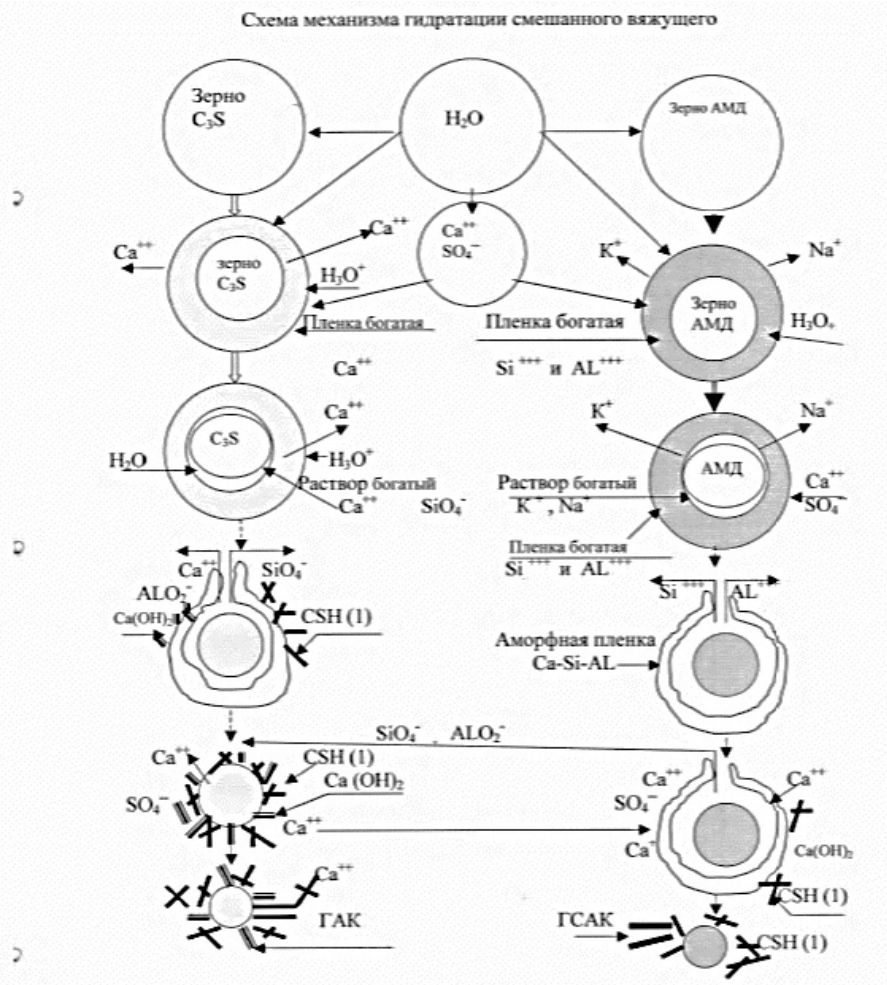


Рис. 1. Схема механизма гидратации композиционного вяжущего

Таблица 1 – Условия планирования эксперимента

Факторы		Уровни варьирования			Интервал
Натуральный вид	Кодовый вид	-1	0	+1	
Содержание наполнителя	X1	20,0	40,0	60,0	20,0
НГ	X2	17,8	18,2	18,6	0,4
Удел поверх.	X3	345	600	855	255

закономерности между активностью вяжущего и основными свойствами применялась трехфакторная матрица экспериментального планирования. Выбор этого вида планирования обоснован адекватностью характеристики трехуровневого плана отрезком ряда Тейлора, который содержит линейные и квадратичные члены с переменными. Вычисление коэффициентов уравнения регрессии, среднеквадратичных отклонений и ошибок, среднеарифметическое значение осуществлялось при помощи метода регрессии, а корректировку адекватности этого метода производили при помощи критерия Фишера. Трехуровневый

план планирования эксперимента приведен в таблице 1.

Содержание тонкодисперсного вулканического пепла в рецептуре ЦНВ в эксперименте принято от 20 до 60%; нормальная густота цементного теста, одно из важных свойств, характеризующих этот цемент, – изменяется она в пределах от 17,2 до 26,0, а удельная поверхность варьируется в пределах от 345 до 855 м²/кг.

В результате выполнения и последующего анализа полученных результатов была установлена математическая модель зависимости активности цемента низкой водопотребности

Таблица 2 – Математическая трехуровневая модель

Точки плана, и	Факторы			Натуральное значение			Средне-арифметическое значение прочности бетона, Y _{и ср}
	x ₁	x ₂	x ₃	y ₁	y ₂	y ₃	
1	+1	+1	+1	34,2	32,6	31,8	32,9
2	+1	+1	-1	22,5	20,3	21,5	21,4
3	+1	-1	+1	33,8	32,8	31,2	32,6
4	+1	-1	-1	16,8	17,4	15,9	16,7
5	-1	+1	+1	68,6	69,2	68,7	68,8
6	-1	+1	-1	49,5	46,4	47,9	47,9
7	-1	-1	+1	45,2	42,3	47,8	45,1
8	-1	-1	-1	77,8	76,8	75,1	76,6
9	+1	0	0	32,1	34,3	31,9	32,8
10	-1	0	0	74,6	73,6	74,8	74,3
11	0	+1	0	48,6	47,9	47,8	48,1
12	0	-1	0	48,5	48,2	47,2	48,0
13	0	0	+1	58,2	59,9	56,6	58,2
14	0	0	-1	36,2	36,6	34,3	35,7
15	0	0	0	70,4	69,3	73,7	71,1
16	0	0	0	74,6	72,5	74,9	74,0
17	0	0	0	74,2	72,7	74,5	73,8

(R_c) в зависимости от независимых факторов: количества вводимого минерального компонента (X_1); нормальная плотность цементного теста (X_2) и удельная поверхность вяжущего (X_3) (таблица 2).

Математическая модель прочности бетона при сжатии имеет следующий вид:

$$Y(R_{сж}) = 64,0 + -17,6 X_1 + 3,9 X_3 + -3,6 X_1^2 + -9,1 X_2^2 + -10,2 X_3^2 + 1,2 X_1 X_2 + 4,7 X_1 X_3 + 6,0 X_2 X_3$$

Анализируя полученное уравнение регрессии, можно отметить, что значительное влияние на активность композиционного цемента оказывает количество вводимого тонкодисперсного минерального компонента и, конечно, показатель удельной поверхности вяжущего. Обнаружена незначительная взаи-

мосвязь между прочностью композиционного цемента и водопотребностью вяжущего, вероятно, это объясняется тем, что водопотребность всех рецептур разработанных композиций имеет показатели ниже, чем у традиционных вяжущих. Проведенный эксперимент по выявлению наиболее оптимальной рецептуры композиционного цемента с высоким показателем активности выполнен, получен наиболее максимальный показатель активности 74,5 МПа.

Таким образом, полученные рецептуры композиционных цементов позволят получать высококачественные бетоны с классом прочности от В60 до В100, снижать нормальную плотность бетонных смесей на 25-30%, при этом подвижность смеси остается постоянной.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мелкозернистые бетоны из вторичного сырья для ремонта и восстановления поврежденных зданий и сооружений / *Баженев Ю. М., Батаев Д. К.-С., Муртазаев С-А. Ю. и др.* Грозный: ИП «Султанбегова Х. С.», 2011. 342 с.
2. *Лесовик В. С., Муртазаев С-А. Ю., Сайдумов М. С.* Строительные композиты на основе отсевов дробления бетонного лома и горных пород. Грозный: МУП «Типография», 2012. 192 с.
3. *Муртазаев С-А. Ю., Саламанова М. Ш., Бисултанов Р. Г.* Высококачественные модифицированные бетоны с использованием вяжущего на основе реакционно-активного минерального компонента // *Строительные материалы.* 2016. №8. С. 74-80.
4. *Galkin Yu. Yu., Udodov S. A., Vasileva L. V.* The phase composition and properties of aluminate cements after early loading // *Инженерно-строительный журнал.* 2017. №7 (75). С. 114-122.
5. *Koryanova Y. I.* Structure and properties of concrete for injection with two-stage expansion // *Solid State Phenomena.* 2017. Т. 265 SSP. С. 103-108.
6. *Муртазаев С-А. Ю., Саламанова М. Ш., Омаров А. О.* Использование вторичных сырьевых ресурсов в производстве высокопрочных бетонов // *Вестник Дагестанского государственного технического университета. Технические науки.* 2018. №1 (Т. 45). С. 204-213.
7. *Муртазаев С-А. Ю., Саламанова М. Ш.* Высокопрочные бетоны с использованием фракционированных заполнителей из отходов переработки горных пород // *Журнал «Устойчивое развитие горных территорий».* 2015. №1 (23). С. 23-28.
8. Высококачественные модифицированные бетоны на основе минеральных добавок и суперпластификаторов различной природы / *Саламанова М. Ш., Сайдумов М. С., Муртазаева Т. С-А., Хубаев М. С-М.* // *Научно-аналитический журнал «Инновации и инвестиции».* №8. 2015. С. 159-163.

POSSIBILITY OF USING VOLCANIC ROCKS IN THE CEMENT INDUSTRY

© S-A. Yu., Murtazaev, M. Sh., Salamanova. R. G., Bisultanov, V. A. Baytiev

Complex research institute named after Kh. I. Ibragimov RAS, Grozny, Russia

GSOTU named after acad. M. D. Millionshikov, Grozny, Russia

The article reveals the features of the formation of the structure of cement compositions using active mineral additives of volcanic origin. The resulting composition of composite cements will make it possible to obtain high-quality concrete with a strength class from B60 to B100, reduce the normal density of concrete mixtures by 25-30%, while the mobility of the mixture remains constant. In addition, the use of this development will allow increasing the pace of a set of strength indicators of concrete, which gives the probability of refusal from heat treatment and helps to obtain the strength necessary for stripping for a period of 18-24 hours.

Keywords: composite binder, volcanic ash, active mineral additives, calcium hydrosilicates, mineral additives, concrete strength, concrete microstructure.

REFERENCES

1. Bazhenov, Yu. M., Bataev, D. K-S. and Murtazaev S-A. Yu. (2011) Melkozernistye betony iz vtorichnogo syr'ya dlya remonta i vosstanovleniya povrezhdennykh zdaniy i sooruzhenii [Fine-grained concrete from recycled materials for the repair and restoration of damaged buildings and structures]. IP «Sultanbegova Kh. S». Grozny. Pp. 342.
2. Lesovik, B. C., Murtazaev, S-A. Yu. and Saidumov, M. S. (2012) Stroitel'nye kompozity na osnove otsefov drobleniya betonogo loma i gornykh porod. [Building composites based on screenings for crushing concrete scrap and rocks]. MUP «Tipografiya». Grozny. Pp. 192.
3. Murtazaev, S-A. Yu., Salamanova, M. Sh and Bisultanov, R. G. (2016) 'Vysokokachestvennye modifitsirovannye betony s ispol'zovaniem vyazhushchego na osnove reaktsionno-aktivnogo mineral'nogo komponenta'. Stroitel'nye materialy. [High-quality modified concrete using a binder based on a reactive mineral component. *Building Materials*]. №8. Pp. 74-80.
4. Galkin, Yu. Yu., Udodov, S. A. and Vasileva, L. V. 'The phase composition and properties of aluminat cements after early loading'. *Inzhenerno-stroitel'nyi zhurnal*. №7 (75). Pp. 114-122.
5. Koryanova, Y. I. 'Structure and properties of concrete for injection with two-stage expansion' (2017). *Solid State Phenomena*. V. 265 SSP. Pp. 103-108.
6. Murtazaev, S-A. Yu., Salamanova, M. Sh. and A. O. Omarov. (2018) 'Ispol'zovanie vtorichnykh syr'evykh resursov v proizvodstve vysokoprochnykh betonov'. *Vestnik Dagestanskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. Tekhnicheskie nauki*. №1 (T. 45). [The use of secondary raw materials in the production of high-strength concrete. *Bulletin of the Dagestan State Technical University. Technical science.*] V. 45. No. 1. Pp.204-213.
7. Murtazaev, S-A. Yu. and Salamanova M. Sh. (2015) 'Vysokoprochnye betony s ispol'zovaniem fraktsionirovannykh zapolnitelei iz otkhodov pererabotki gornykh porod'. *Zhurnal «Ustoichivoe razvitie gornykh territorii»*. [High-strength concretes using fractionated aggregates from waste from rock processing. *Journal "Sustainable development of mountain territories"*]. №1 (23). Pp. 23-28.
8. Salamanova, M. Sh., Saidumov, M. S., Murtazaeva, T. S-A. and Khubaev, M. (2015) 'Vysokokachestvennye modifitsirovannye betony na osnove mineral'nykh dobavok i superplastifikatorov razlichnoi prirody'. *Nauchno-analiticheskii zhurnal «Innovatsii i investitsii»* [High-quality modified concrete based on mineral additives and superplasticizers of various nature. *Scientific and analytical journal "Innovations and Investments"*]. №8, pp. 159-163.