

УДК 691.32

**Кононова О.В.** – кандидат технических наук, доцент

**Черепов В.Д.** – аспирант, ассистент

**Солдатова Е.А.** – аспирант, ассистент

E-mail: [ksmts@marstu.net](mailto:ksmts@marstu.net)

**Марийский государственный технический университет**

## КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОТСЕВОВ ДРОБЛЕНИЯ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД

### АННОТАЦИЯ

Разработана технология изготовления композиционного материала на основе модифицированных отсевов дробления карбонатных пород.

Технология предполагает применение в качестве модификатора 1-процентного водного раствора фтористоводородной кислоты. Модификация отсевов дробления карбонатных пород производится методом смачивания до формовочной влажности непосредственно перед применением. В качестве основного вяжущего применялся портландцемент. Изучено влияние рецептурно-технологических факторов на формирование структуры композиционного материала.

Внедрение результатов исследования будет способствовать решению проблемы утилизации отсевов дробления карбонатных пород.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** композиционный материал, мелкозернистый бетон, отсевы дробления карбонатных пород, химическая модификация.

**Kononova O.V.** – candidate of technical sciences, associate professor

**Cherepov V.D.** – post-graduate student, assistant

**Soldatova E.A.** – post-graduate student, assistant

**Mary State Technical University**

## COMPOSITE MATERIALS BASED ON MODIFIED CARBONACEOUS ROCK CRUSHING SCREENINGS

### ABSTRACT

Composite materials based on modified carbonaceous rock crushing screenings production technology is developed. This technology suggest the use of 1-percent aqua hydrofluoric acid as the modifier. Carbonaceous rock crushing screenings modification is made by wetting up to forming dampness method before the application. The Portland cement is used as the basic binding agent. Composite material formation structure and technology factors dependence is analyzed.

The introduction of investigation results will make the carbonaceous rock crashing screenings utilization problem solved.

**KEYWORDS:** the composite material, sand concrete, the carbonaceous rock crashing screenings, chemical modification.

Одной из актуальных задач, требующих решения в области производства строительных материалов, является разработка и внедрение высокоэффективных, ресурсосберегающих, безотходных технологий, ориентированных на максимальное использование местного минерального сырья. [1, 6]. В рамках этой проблемы заслуживает внимания вопрос применения осадочных пород, в том числе карбонатных. На территории России природные запасы этого минерального сырья широко распространены. Комплексное использование карбонатных пород – относительно редкое явление в силу его высокой неоднородности.

В таблице приведены сведения о свойствах карбонатных пород Республики Марий Эл [2].

Таблица

## Карбонатные породы Республики Марий Эл

№ п/п	Наименование месторождения	Химический состав, %: CaCO <sub>3</sub> MgCO <sub>3</sub>		Средняя плотность, кг/м <sup>3</sup>	Предел прочности при сжатии, МПа	Водопоглощение, %
1	Иван-Солинское	74,4-85,09	18,72-9,88	2140-2180	23,5-93,04	0,72-16,8
2	Коркатовское	57,11-60,00	11,00-32,68	1900-2610	11,7-91,30	0,60-14,3
3	Новоторьяльское	50,73-95,76	1,46-45,35	780-2250	43,5-44,9	5,3-6,6
4	Помашьяльское	60,08-97,06	5,46-34,46	1760-2710	30,0	0,5-10,0
5	Пумерское	82,16	9,98-11,44	1770-2630	20,0-100,0	1,45-12,20
6	Чукшинское	60,29-87,82	4,45-34,67	2000-2600	30,0-40,0	0,5-10,0
7	Юрдурское	51,94-98,74	1,15-40,15	1570-2630	10,0-60,0	0,5-18,8
8	Шуледурское	94,06	3,13	1830-2690	10,6-108,9	0,5-9,0

Приведенные сведения показывают, что карбонатные породы месторождений РМЭ отличаются исключительно высокой неоднородностью не только по плотности и прочности, но и по минералогическому составу. Применение карбонатных пород в качестве щебня для бетонов без сортировки по плотности и прочности не целесообразно. Содержание магнезитов в пределах одного месторождения отличается на десятки процентов. Это сдерживает использование местных карбонатных пород в производстве извести, цемента и силикатных изделий.

При разработке карбонатных пород на щебень образуется значительное количество отсеков дробления. Одним из освоенных направлений утилизации отсеков дробления осадочных карбонатных пород в Республике Марий Эл является производство доломитовой муки для сельского хозяйства и минерального порошка для асфальтовых бетонов [4]. Расширение производства строительных материалов на основе экологически чистых карбонатных пород – одно из перспективных направлений по причине высокой материалоемкости строительной отрасли и экологических требований к строительным материалам. В настоящее время появилось достаточно много новых научно-практических разработок и рекомендаций по применению осадочного минерального сырья в производстве строительных материалов. Особого внимания заслуживают идеи получения полимер-песчаных композиций, применения фильтр-прессования при формовке изделий, применения осадочных пород в смешанных вяжущих, применения модифицирующих и поверхностно-активных добавок в рецептурах бетонов и многокомпонентных строительных смесей [5].

Изучены условия эффективности применения отсеков дробления карбонатных пород (ОДКП) в производстве мелкозернистого бетона.

В исследованиях применялись ОДКП Коркатовского карьера РМЭ с содержанием магнезитов 28,3 % и общим содержанием карбонатов кальция и магния 82,1 %. Зерновой состав отсеков дробления характеризовался содержанием частиц менее 0,16 мм около 35 %. В качестве вяжущего применялся портландцемент ПЦ 400 Новоульяновского цементного завода.

Исследовались закономерности структурообразования мелкозернистого бетона с добавками ОДКП. Отсевы дробления вводились взамен части песка от 0 до 50 % по массе. С целью снижения водопотребности бетонных смесей применялись химические добавки с водоредуцирующим эффектом – суперпластификатор С-3 и полифункциональная добавка Лигнопан-Б2.

Из смесей формовались образцы – кубы с ребром 70 мм, которые уплотнялись вибрацией в течение 20 с и твердели в нормальных условиях в течение 28 суток. Для составов, содержащих суперпластификатор С-3 в количестве 1 % от массы цемента, получена регрессионная полиномиальная модель зависимости прочности композиционного материала, МПа от содержания цемента ( $X_1$ ) от 10 до 30 % и частичной замены песка отсевами дробления карбонатных пород ( $X_2$ ) от

0 до 50 %. При доверительной вероятности 95 % модель имеет вид:

$$Y_1 = 18.9 + 13.3X_1 + 3.5X_2 - 3.3X_1X_2 \quad (1)$$

Математическая модель зависимости прочности от исследуемых параметров в присутствии полифункциональной химической добавки Лигнопан-Б2 имеет вид:

$$Y_2 = 26.7 + 15.6X_1 - 2.5X_2 - 4.4X_1^2 - 2.4X_2^2 - 2.3X_1X_2 \quad (2)$$

Геометрический образ моделей прочности, соответствующей классам бетона, приведен на рис. 1.

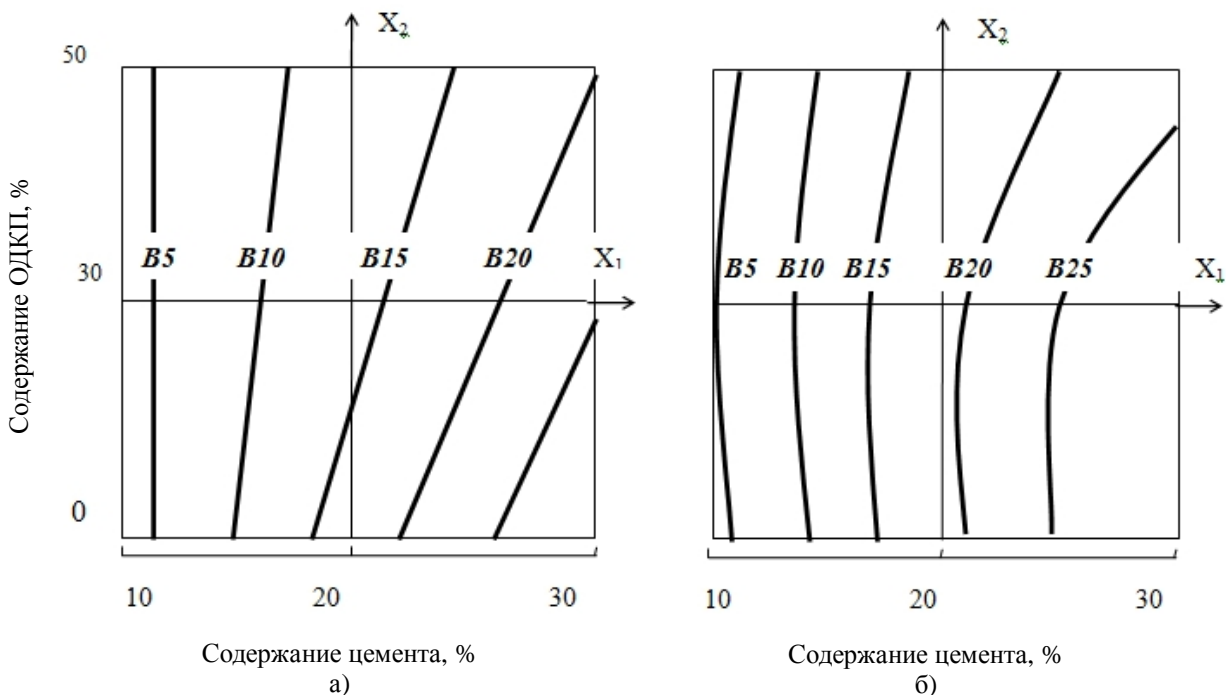


Рис.1. Диаграмма прочности мелкозернистого бетона при частичной замене песка отсевами дробления карбонатных пород в координатах Содержание цемента, % / Содержание ОДКП при частичной замене песка, %, в присутствии водоредуцирующих добавок: а) 1 % суперпластификатора С-3; б) 1,5 % Лигнопана-Б2

В пределах факторного пространства и в присутствии химических добавок – суперпластификаторов были получены составы мелкозернистого бетона классов В 3,5...В 25.

Химические добавки способствовали понижению водопотребности бетонных смесей и росту прочности в среднем на 15 %. С точки зрения расхода цемента добавка Лигнопан-Б2 оказалась сравнительно более эффективной, чем суперпластификатор С-3. Введение добавки Лигнопан-Б2 в составы с содержанием цемента 20...30 % способствовало приросту прочности вибрированных образцов на 17...18 %. Водопотребность бетонных смесей за счет введения добавки Лигнопан-Б2 понизилась в среднем на 10...11 %. В составах, содержащих 10 % цемента, водоредуцирующий эффект добавок практически не проявился, но при равной водопотребности и удобоукладываемости малощемяные составы за счет добавок повысили прочность на 20...30 %. Как видно на рис. 1, эффективность использования ОДКП зависит от содержания цемента в композиционном материале. При содержании цемента 10 % замена песка до 50 % отсевами дробления не только не снижает прочность мелкозернистого бетона, но и улучшает его структуру. В присутствии добавки Лигнопан-Б2 и при содержании цемента до 25 % введение ОДКП методом замены до 25 % песка также не снижает прочность композиций. В присутствии добавки С-3 и при повышении содержания цемента свыше 10 % введение ОДКП снижает прочность составов в силу их повышенной вязкости и водопотребности. В присутствии добавки Лигнопан-Б2 введение ОДКП свыше 20 % приводит к аналогичному результату. Таким образом, анализ результатов исследования показывает, что наиболее

целесообразной областью использования ОДКП в мелкозернистом бетоне, изготавливаемом по вибрационной технологии, являются составы с низким содержанием цемента. Низкая прочность этих составов из пластичных смесей сильно ограничивает область их использования.

На основании выполненных исследований принято решение рассмотреть возможность применения отсевов дробления карбонатных пород без добавок природного песка в прессованных цементных композициях по технологии грунтобетона, которая позволяет формировать жесткие смеси.

Исследовано влияние содержания цемента от 10 до 30 % ( $X_1$ ) и прессующего давления в пределах от 5 до 15 МПа ( $X_2$ ) на формирование прочности композиционного материала на основе отсевов дробления карбонатных пород. Исследования выполнены с применением Новоульяновского портландцемента марки ПЦ 400 Д 20. Водосодержание смесей составляло 12 % от массы сухих материалов, что обеспечивало ее удовлетворительную формуемость в рамках заданной технологии прессования. Из смесей изготавливались образцы цилиндрической формы диаметром 50 мм и высотой 50 мм. Образцы твердели 28 суток во влажной среде, после чего контролировалась их прочность при сжатии.

По результатам эксперимента получена регрессионная математическая модель зависимости прочности при сжатии композиционного материала от исследуемых параметров, которая при уровне значимости 0,05 имеет вид:

$$Y_3 = 9.4 + 7.6X_1 + 1.1X_2 - 3.0X_1^2 \tag{3}$$

На рис. 2 приведен геометрический образ модели (3).

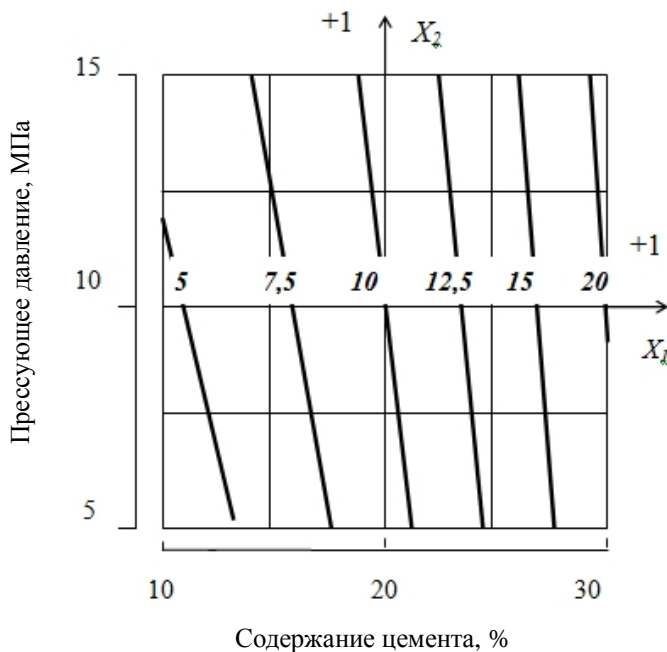


Рис. 2. Диаграмма предела прочности при сжатии, МПа, композиционного материала на основе ОДКП в координатах:  $X_1$  – содержание цемента, % от массы твердых компонентов/  
 $X_2$  – прессующее давление, МПа

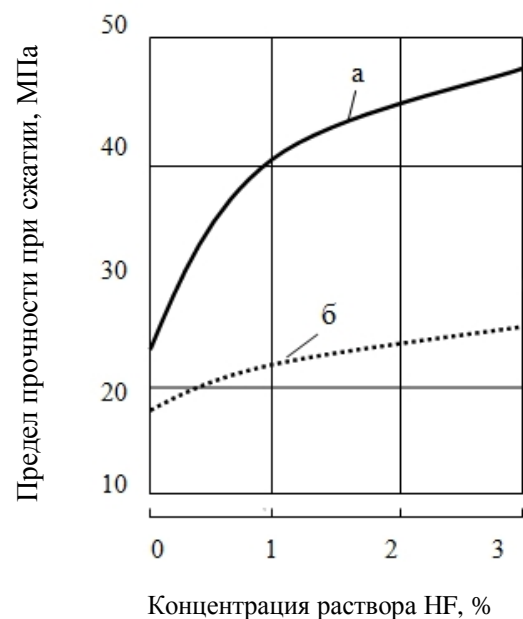


Рис. 3. Зависимость прочности прессованных композиционных материалов на основе ОДКП, модифицированных раствором HF, при содержании цемента: а) 50 %, б) 20 %

Анализ модели показывает, что в заданном диапазоне варьирования переменных факторов методом прессования на основе ОДКП может быть получен композиционный материал с пределом прочности при сжатии 5...25 МПа. При использовании метода прессования прочность составов определяется не только содержанием цемента, но величиной прессующего давления. Увеличение прессующего давления с 5 до 15 МПа при расходе цемента 10 % способствовало росту прочности с 3,5 до 6,5 МПа, то есть почти вдвое. При расходе цемента 20 % повышение прессующего давления увеличило прочность с 9,0 до 10,8, то есть на 30 %.

С целью дальнейшего повышения прочности прессованного композиционного материала предпринято химическое модифицирование отсевов дробления карбонатных пород. Перед перемешиванием компонентов отсева дробления карбонатных пород увлажнялись 1...3-процентным водным раствором HF до влажности 12 %. Обработанные ОДКП перемешивались с портландцементом и водой так, чтобы влажность всей сырьевой смеси составляла 12 % от массы сухих материалов. Модификация ОДКП сначала обеспечивает химическое взаимодействие модификатора с карбонатным наполнителем с образованием фторидов, а затем оказывает влияние на формирование структуры прессованного материала на стадии твердения цемента.

Из сырьевой смеси под давлением 15 МПа прессовались образцы цилиндрической формы высотой 50 мм и диаметром 50 мм. Образцы твердели в нормальных условиях 28 суток, после чего определялась их прочность при сжатии. Зависимость прочности при сжатии образцов от концентрации модифицирующей добавки представлена на рис. 3.

В сравнении с образцами, не содержащими модификатор, прочность композиционного материала с модификатором в виде 3-процентного водного раствора HF возросла на 36...104 %. При содержании цемента 20 % от твердых компонентов прочность при сжатии состава повысилась до 25 МПа, а при содержании цемента 50 % прочность повысилась с 23,9 до 48,8 МПа. Химическое взаимодействие на границе фаз обеспечило образование прочных и водостойких соединений  $\text{CaF}_2$  и  $\text{MgF}_2$  не только от взаимодействия модификатора с карбонатными породами, но и от взаимодействия с гидроксидом кальция, выделяющимся при твердении цемента. Под влиянием химического модификатора уплотняется структура композиционного материала. Исследование водопоглощения материала показало, что при содержании цемента 20 % модификация способствовала снижению водопоглощения с 16 % до 14 %, а при содержании цемента 50 % водопоглощение снизилось с 8,0 до 5,1 %.

Графическая зависимость прочности композиционных материалов на основе модифицированных ОДКП от концентрации раствора HF позволила установить, что наиболее интенсивно нарастание прочности модифицированного композиционного материала происходит при повышении концентрации раствора HF до 1 %, что с точки зрения экономичности и технического эффекта принято за оптимальную концентрацию. Дальнейшие исследования структурообразования композиционного материала были выполнены на ОДКП, модифицированных раствором HF 1-процентной концентрации. Формовка образцов выполнялась при давлении 15 МПа. Исследовано влияние расхода цемента, формовочной влажности и содержания метилцеллюлозы на свойства прессованного композиционного материала на основе ОДКП, предварительно модифицированных 1-процентным раствором HF. Исследования выполнены на среднеалюминатном цементе Новоульяновского цементного завода с удельной поверхностью 350 м<sup>2</sup>/кг. Прессованные образцы-цилиндры диаметром 50 мм и высотой 50 мм подвергались мягкому режиму тепловлажностной обработки при 40°C в течение 18 ч, после чего высушивались при 105°C и через сутки контролировалась их прочность при сжатии.

Для исследования применен трехфакторный близкий к D-оптимальному математический план эксперимента на кубе типа В<sub>3</sub>. В качестве переменных факторов были приняты рецептурные параметры, в процентах от массы твердых компонентов:  $X_1$  – содержание цемента в интервале 10...50 %,  $X_2$  – формовочная влажность смеси в пределах 11...13 %,  $X_3$  – содержание метилцеллюлозы, от 0,04 до 0,5 %. На основании проведенных исследований получена регрессионная модель зависимости прочности материала от исследуемых факторов. При уровне значимости 0,05 модель имеет вид:

$$Y_2 = 25.0 + 12.6X_1 + 1.2X_2 - 1.2X_3 - 1.3X_1^2 - 2.3X_1X_3 \quad (4)$$

Анализ математической модели показывает, что все три переменных фактора значимы. Наиболее существенное влияние на формирование свойств композиционного материала оказывает фактор  $X_1$ , что объяснимо с учетом широкого диапазона его варьирования. Фактор  $X_2$  влияет на

показатель прочности линейно и приводит к выводу о том, что повышение формовочной влажности смесей с 11 до 13 % улучшает формуемость смеси при выбранном прессующем давлении.

Влияние содержания метилцеллюлозы (фактор  $X_3$ ) не однозначно, модель содержит эффект взаимодействия, что дает основание считать, что влияние метилцеллюлозы на прочность композиционного материала зависит от содержания цемента.

Геометрический образ регрессионной модели (4) приведен на рис. 4.

На рис. 4а изображена диаграмма зависимости прочности при сжатии от содержания цемента и метилцеллюлозы при формовочной влажности 12 %.

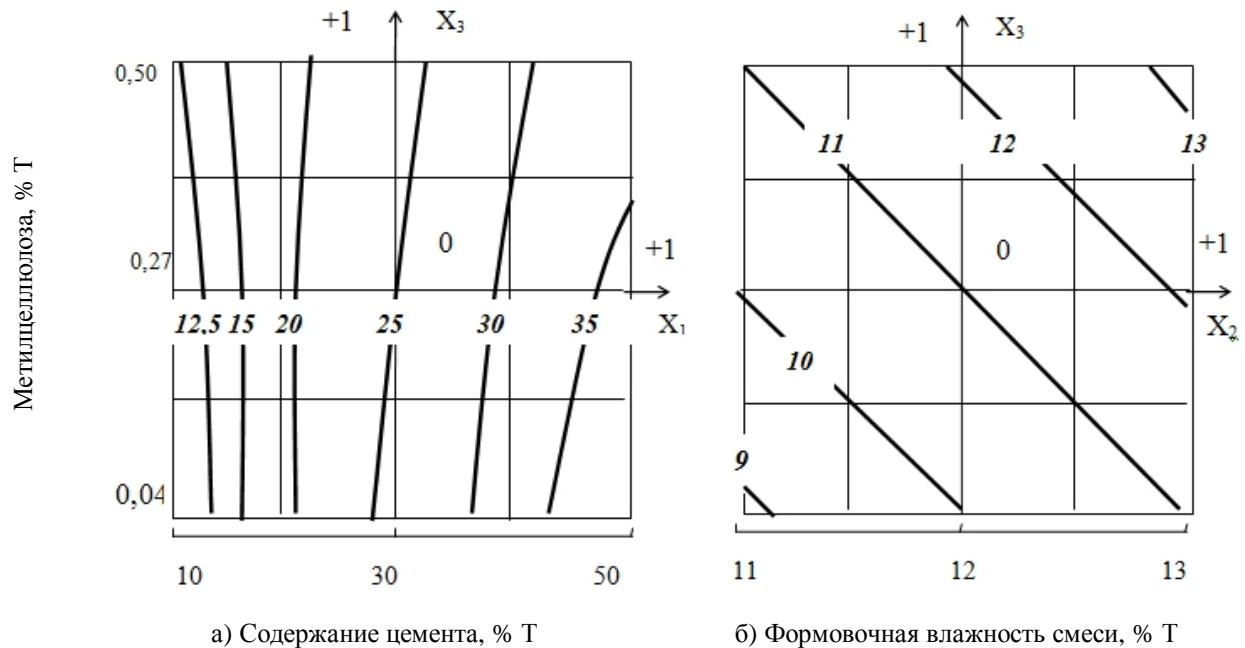


Рис.4. Диаграмма зависимости прочности композиционного материала на основе ОДКП, предварительно модифицированных 1 %-ным раствором HF в координатах:

а) Содержание цемента, % / содержание метилцеллюлозы, % от массы твердых компонентов (Т); б) Формовочная влажность смеси, % Т / содержание метилцеллюлозы

Анализ рис. 4а показал, что повышение содержания метилцеллюлозы с 0,04 до 0,5 % от массы твердых компонентов (Т) понижает прочность составов при содержании цемента 50 % на 18 %, а при содержании цемента 30 % – соответственно на 10 %. При расходе цемента 10 % повышение содержания метилцеллюлозы способствует увеличению прочности композиционного материала. На рис. 4б приведена диаграмма зависимости прочности при сжатии композиционного материала в координатах: формовочная влажность / содержание метилцеллюлозы для составов, содержащих 10 % цемента. Диаграмма показывает, что оптимизация смеси по содержанию формовочной влажности и метилцеллюлозы позволяет повысить прочность при сжатии материала с 8,8 МПа до 13,3 МПа. При оптимальной в диапазоне исследования формовочной влажности 13 % введение метилцеллюлозы повысило прочность составов на 20 %.

### Выводы

1. Установлены границы эффективного использования отсевов дробления карбонатных пород в мелкозернистом бетоне с пониженным содержанием цемента методом частичной замены песка.
2. Изучены закономерности структурообразования прессованных композиционных материалов на основе ОДКП. Установлена возможность повышения их прочности при повышении давления прессования с 5 до 15 МПа, что особенно значимо для малоцементных составов. При расходе цемента 20 % увеличение прочности при сжатии материала с ростом прессующего давления составило 30 %.
3. Выявлено, что предварительная модификация отсевов дробления карбонатных пород 1 %-ным раствором фтористоводородной кислоты значительно повышает прочность цементных композиционных

материалов на их основе. Прирост прочности прессованных при давлении 15 МПа композиционных материалов, содержащих 20 % цемента, за счет модификации отсеков дробления составил 28 %.

4. Для составов на основе модифицированных ОДКП, полученных прессованием при давлении 15 МПа, оптимальным, с точки зрения формирования прочности, признан расход воды 13 % от массы твердых компонентов.

5. Положительное влияние добавки метилцеллюлозы на формирование прочности прессованных композиционных материалов на основе модифицированных ОДКП установлено только для малощелочных составов с содержанием цемента 10 %, прочность которых увеличилась на 20 %.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кононова О.В., Черепов В.Д., Солдатова Е.А. О комплексном использовании местных сырьевых ресурсов // Программа. Тезисы докладов 62-й респ. конф. по пробл. арх-ры и стр-ва. – Казань: КГАСУ, 2010. – 144 с.
2. Объяснительная записка к обзорной карте месторождений строительных материалов Марийской АССР / Сост. М.Д. Сычева, А.И. Белянина, А.В. Гришанина. – М.: Геологический фонд РФ, 1984. – 127 с.
3. Пат. № 2386532 Российская Федерация. МПК В28В 3/00, С04В 28/04, С04В 111/27 Способ получения искусственного строительного камня / Кононова О.В., Черепов В.Д., Солдатова Е.А. и др.; заявитель и патентообладатель МарГТУ. Заявка. № 2008148466, приор. изобр. 08.12.2010 г. Зарегистр. 20.04.2010.
4. Салихов М.Г., Кононова О.В., Вайнштейн В.М. К вопросу о комплексном использовании карбонатных пород в производстве бетонов // Композиционные строительные материалы. Теория и практика: сб. науч. тр. междунар. науч.-практ. конф. – Пенза, 2002. – С. 301-303.
5. Сахаров Г.П. Экструдированный мелкозернистый бетон с повышенными качественными показателями // Бетон и железобетон, 2010, № 4. – С. 2-7.
6. Шелихов Н.С., Рахимов Р.З. Комплексное использование карбонатного сырья для производства строительных материалов // Строительные материалы, 2006, № 9. – С. 42-44.

### REFERENCES

1. Kononova O.V., Cherepov V.D., Soldatova E.A. Complex using local raw material resources // Programme. Points of reports of 62<sup>nd</sup> Republic conference of architecture and construction problems – Kazan: KSACU, 2010. – 144 p.
2. Explanatory note for reviewing field map of Mariiskaya ASSR / Compilers. M.D. Sicheva, A.I. Belyanina, A.V. Grishanina. – M.: Geological archive of RF, 1984. – 127 p.
3. Patent № 2386532 Russian Federation. IPKB28B 3/00, C04B 28/04, C04B 111/27 Method of producing manufactured building stone / Kononova O.V., Cherepov V.D., Soldatova E.A. and others; applicant and patent holder is MarSTU. Application № 2008148466, date of priority 08.12.2010, date of filing 20.04.2010.
4. Salihov M.G., Kononova O.V., Vainshtein V.M. To the question of complex using of carbonate rock in concrete production // Composite building materials. Theory and practice: collection of scientific papers of international research-to-practice conference. – Penza, 2002. – P. 301-303.
5. Saharov G.P. Extruded sand concrete with increased quality factors // Concrete and reinforced concrete, 2010, № 4. – P. 2-7.
6. Shelichov N.S., Rachimov R.Z. Complex using of carbonate rock for producing building materials // Building materials, 2006, № 9. – P. 42-44.