

УДК 691.542

Хохряков О.В. – кандидат технических наук, доцент

E-mail: olvik@list.ru

Баишев Д.И. – студент

E-mail: danielbaishev@gmail.com

Хозин В.Г. – доктор технических наук, профессор

E-mail: khozin@kgasu.ru

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

Адрес организации: 420043, Россия, г. Казань, ул. Зелёная, д. 1

Изучение дисперсного состава минеральных компонентов цементов низкой водопотребности после их получения

Аннотация

В работе представлены результаты исследования дисперсных составов сырьевых компонентов (портландцемента и наполнителей) до и после получения из них цементов низкой водопотребности. В качестве кремнеземистых наполнителей для ЦНВ использованы кварцевый песок и зола-уноса Гусиноозерской ГРЭС. Показано, что при совместном измельчении ПЦ и наполнителя получается ЦНВ, имеющий трехмодальный дисперсный состав. Установлено, что кремнеземистые наполнители являются «абразивными» по отношению к ПЦ, подчиняя его дисперсный состав собственному. Не обнаружено существенного влияния суперпластификатора на дисперсный состав портландцемента. Происходит лишь усиление его размолоспособности и сокращение доли крупных цементных частиц; также обнаружен трехмодальный характер дисперсного состава ЦНВ на данных наполнителях, что может объяснять высокие реологические свойства ЦНВ в сравнении с обычным ПЦ.

Ключевые слова: цемент низкой водопотребности, дисперсный состав, кремнезёмистый наполнитель, помол, портландцемент.

Дисперсный состав портландцемента и его разновидностей в сравнении с такими малоинформационными показателями как удельная поверхность и плотность является наиболее важным критерием, прогнозирующим их свойства. Начиная с 60-х годов [1] прошлого столетия и по сей день [2] проводятся исследования, посвященные изучению влияния содержания частиц разных фракций на процессы структурообразования и механическую прочность цементного камня. Большинство ученых-цементников сходятся на том, что мелкие и мельчайшие частицы (до 5 мкм) определяют раннюю прочность, а средние (5-30 мкм) и крупные (свыше 30 мкм) формируют прочность в марочном возрасте и на поздних сроках твердения. Как следствие, предлагается не только контролировать дисперсный состав вяжущих на цементных заводах, но и формировать оптимальную гранулометрию частиц, которая позволяла бы влиять на кинетику твердения и долговечность цементного камня [3].

Очевидно, что доля современных чисто клинкерных портландцементов снижается и все большую актуальность приобретают наполненные портландцементы, выпускаемые с использованием различных минеральных добавок как природного, так и техногенного происхождения [4]. Эта тенденция, главным образом, связана не столько с удешевлением себестоимости портландцемента, сколько с истощением базового цементного сырья и ужесточением требований по экологии [5].

Сегодня подобных вяжущих разработано немало [6], однако наименее клинкероемкими и наиболее близкими по потребительским свойствам к портландцементу являются цементы низкой водопотребности (ЦНВ) [7]. Доля клинкера в них может составлять всего 20 %, но при этом по активности они не уступают товарным портландцементам.

Изучение дисперсного состава ЦНВ оказывается сложнее, чем у портландцемента, потому как при совместном помоле клинкера с минеральным наполнителем вводится значительная доля суперпластификатора (до 3 % от массы ЦНВ). Как правило, получают

лишь дисперсные составы самого ЦНВ или его компонентов (портландцемента и наполнителей) в исходном состоянии, измельчаемых как с суперпластификатором, так и без него. Данные о дисперсном составе минеральных компонентов ЦНВ после его получения в современной печатной литературе отсутствуют. Известны лишь некоторые публикации, в которых дисперсность этих компонентов оценивают лишь по величине удельной поверхности, что явно недостаточно для прогнозирования свойств и долговечности получаемых тонкомолотых ЦНВ [8, 9].

На основании вышеизложенного целью нашей работы явился сравнительный анализ дисперсного состава портландцемента и наполнителей до и после приготовления из них ЦНВ.

В качестве объектов исследования нами выбраны два вида «кремнеземистых» ЦНВ-50, первый из которых получали путем совместного измельчения портландцемента и кварцевого песка с суперпластификатором, а для второго вместо песка была использована зола-унос, образующаяся в электрофильтрах при сжигании углей Окино-Ключевского разреза (Гусиноозерская ГРЭС) [10]. Кварцевый песок-наполнитель представлял собой высеивку фракции менее 0,315 мм из обогащенного песка, из которого были удалены илистые и глинистые частицы методом отмучивания. В работе использовали портландцемент ПЦ500Д0 производства ОАО «Вольскцемент» и суперпластификатор С-3 (ОАО «Полипласт») в количестве 1 % от массы ЦНВ. Измельчение осуществляли в вибрационно-шаровой мельнице СВМ-3. Дисперсные составы портландцемента, наполнителей и ЦНВ определяли с помощью лазерного анализатора Horiba LA-950V2 (Япония). Ниже приведены основные характеристики вяжущих, использованных в работе.

Таблица
Сравнительные физико-технические характеристики исходного ПЦ и ЦНВ из него

Тип вяжущего	Удельная поверхность, м ² /кг	Нормальная густота, %	Сроки схватывания, час-мин		Прочность через 28 сут, МПа	
			начало	конец	изгиб	сжатие
ПЦ500Д0	320	24,7	2-50	3-55	6,1	53,6
ЦНВ-50 (на золе)	550	17,4	2-55	4-40	6,0	70,8
ЦНВ-50 (на песке)	600	23,8	3-00	4-10	5,8	58,7

Из табл. видно, что ЦНВ-50 на золе отличается низкой водопотребностью и повышенной прочностью в сравнении с другими двумя вяжущими.

Методика выделения наполнителя из ЦНВ подобна способу определения нерастворимого остатка в цементе по ГОСТ 5382-91, согласно которому навеску ЦНВ-50 массой 10 г обрабатывали концентрированной соляной кислотой с последующей нейтрализацией остатка 5 % раствором карбоната натрия. Для проверки отсутствия химического взаимодействия наполнителя с соляной кислотой предварительно наполнитель обрабатывали раствором соляной кислоты. При выделении наполнителя из данного раствора потери по массе не составляли более 0,01 г. В ходе основного эксперимента цемент, содержащийся в ЦНВ-50, полностью растворялся, а наполнитель выделялся в виде твердого осадка, который отфильтровывали на обеззоленный фильтр «белая лента» и прокаливали при t = 600°C. При этом в результате обработки ЦНВ-50 массовые потери наполнителей не превышали 1,5 %. Зная дисперсные составы ЦНВ и выделенного наполнителя (песка или золы), соответственно, вычисляли дисперсный состав цемента.

На рис. 1 представлены дисперсные составы минеральных компонентов ЦНВ, а именно портландцемента ПЦ500Д0, золы-уноса, молотого кварцевого песка и портландцемент ПЦ500Д0 молотого совместно с С-3 (ЦНВ-100).

Как видно из рис. 1, дисперсный состав цемента характеризуется одномодальным распределением, как в «товарном» виде, так и после помола с суперпластификатором С-3 (ЦНВ-100). Проверено, что независимо от времени измельчения цемента до более

высоких удельных поверхностей и содержания в нем С-3 одномодальный вид кривой сохраняется. Дисперсные составы золы и молотого кварцевого песка имеют более пологий вид с двумя-тремя максимумами.

На следующих рис. 2 и рис. 3 также представлены дисперсные составы цемента, песка и золы, но после их выделения из ЦНВ-50 согласно указанной методике.

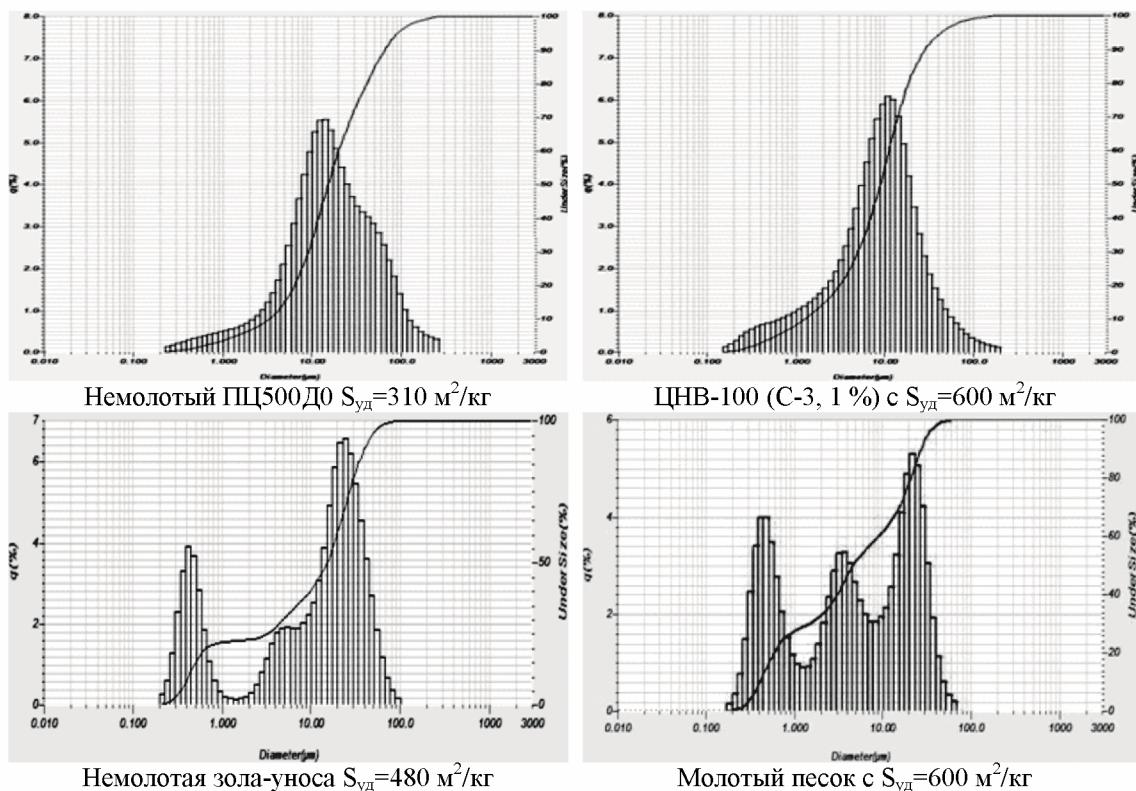


Рис. 1. Дисперсные составы минеральных компонентов ЦНВ

Как следует из этих рисунков, наблюдается существенное расхождение дисперсных составов цемента, молотого отдельно (рис. 1) и в смеси с наполнителями (ЦНВ-50). Первоначальный дисперсный состав цемента, имеющего четкий одномодальный вид, «превращается» в многомодальный с тремя максимумами, в то время как кварцевый песок и зола практически не меняют вид кривой дисперсного состава. Наблюдаются некоторое отличие дисперсного состава ЦНВ-50 на песке в сравнении с ЦНВ-50 на золе, выражющееся в более высоком содержании мелких цементных частиц размером 0,2-1,5 мкм (около 20 %).

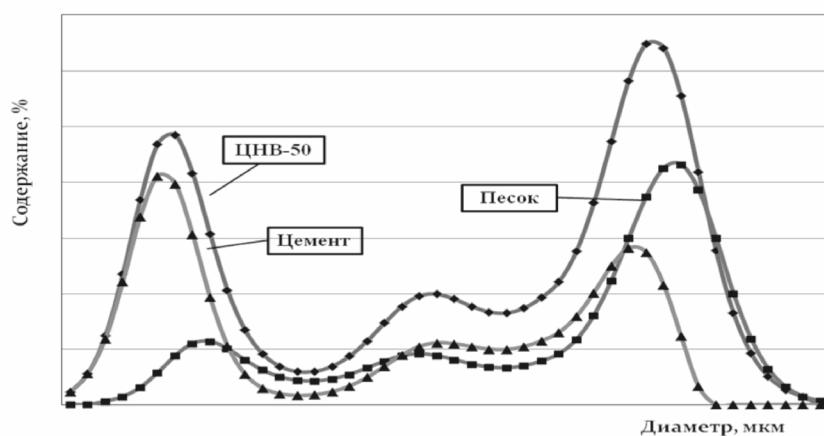


Рис. 2. Дисперсный состав ЦНВ-50 и его компонентов

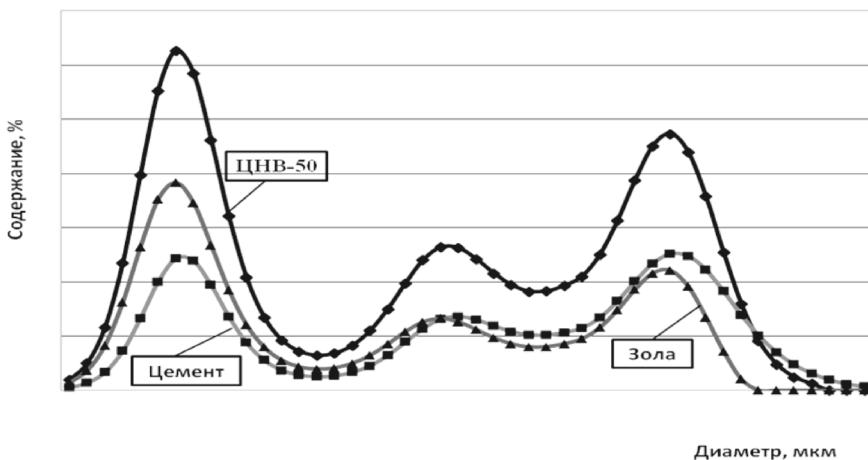


Рис. 3. Дисперсный состав ЦНВ-50 и его компонентов

На основании выполненной работы были сформулированы следующие выводы:

- Кремнеземистые золы и песок являются весьма абразивными по отношению к цементу, что существенно «деформирует» его дисперсный состав, «превращая» из одновременно многомодальный вид. Более того, эти наполнители «подчиняют» дисперсный состав цемента собственному распределению частиц, что говорит о некоторой самоорганизации совместно измельчаемых компонентов ЦНВ;
- Судя по дисперсным составам цемента, молотого отдельно от наполнителей или в смеси с ними, суперпластификатор не принимает участия в «деформировании» дисперсного состава цемента и способствует лишь ускорению его размолоспособности;
- Широкий дисперсный состав ЦНВ-50 с тремя максимумами характеризуется несколькими масштабными уровнями частиц, что должно способствовать большей их упаковке и улучшенным реологическим показателям. Очевидно, это может быть одной из причин, определяющей столь высокую эффективность ЦНВ.

Список библиографических ссылок

- Волженский А.В. Смешанные портландцементы повторного помола и бетоны на их основе. – М., Госстройиздат, 1961. – 102 с.
- Сю Линлин, Ван Ян, Лю Минди, Е. Сюзчху. Влияние частиц цемента различной дисперсности на его свойства // Цемент и его применение, 2012, № 5. – С. 99-100.
- Энтин Э.Б. О взаимосвязи гранулометрии и прочности цемента // Цемент и его применение, 2009, № 6. – С. 111-113.
- Уфимцев В.М. Капустин Ф.Х., Пьячев В.А. Техногенное сырье в производстве цемента: вчера, сегодня, завтра. // Технологии бетонов, 2012, № 1-2. – С. 22-25.
- Рикерт Й., Мюллер К. Эффективные композитные цементы – вклад в сокращение выбросов CO₂. Alitinform // Цемент. Бетон. Сухие смеси, 2011, № 2 (19). – С. 11-27.
- Гергичны З. Новые цементы и технологии производства альтернативных вяжущих // Цемент и его применение, 2013, № 2. – С. 40-45.
- Юдович Б.Э., Дмитриев А.М., Зубехин С.А. и др. Цементы низкой водопотребности – вяжущие нового поколения // Цемент и его применение, 1997, № 4. – С. 15-18.
- Волженский А.В. Влияние дисперсности портландцемента и В/Ц на долговечность камня и бетонов // Бетон и железобетон, 1990, № 10. – С. 16-17.
- Калашников В.И., Борисов А.А., Поляков Л.Г., Крапич В.Ю., Горбунова В.С. Современные представления об использовании тонкомолотых цементов и ВНВ в бетонах // Дайджест публикаций журнала «Строительные материалы» (1998-2005 гг.), 2000, № 7. – С. 244-245.
- Хозин В.Г., Хохряков О.В., Урханова Л.А., Битуев А.В. Эффективность применения золы-уноса Гусиноозерской ГРЭС в составе цементов низкой водопотребности // Строительные материалы, № 7, 2011. – С.74-77.

Khohryakov O.V. – candidate of technical sciences, associate professor

E-mail: olvik@list.ru

Baishev D.I. – student

E-mail: danielbaishev@gmail.com

Khozin V.G. – doctor of technical sciences, professor

E-mail: khozin@kgasu.ru

Kazan State University of Architecture and Engineering

The organization address: 420043, Russia, Kazan, Zelenaya st., 1

Research of low-water demand cements mineral components's particle size distributions after grinding

Resume

Results of investigation of particle size distribution of components of low-water demand cements and its components before and after grinding are performed in this article. Sand and fly ash from Gusnoozerinskaya GCPS are used as silica filler for low-water-demand cement. It is shown that during the joint grinding process of filler and portland cement low-water-demand cement is produced which has three-modal particle size distribution. It is set that silica filler influent on portland cement as abrasive material, addicting cement particle size distribution as its own during the grinding process. Sufficient influence of superplasticizer admix for participle size distribution is not shown, just amplifying of Portland cement grinding ability and reduce of big-sized particiles part. It is shown that produced low-water demand cement has multi-modal participle size distribution on any kind of silica filler, and it may be sufficient to cause extra properties of low-water demand cement in comparison with ordinary portland cement.

Keywords: low-water demand cement, particle size distribution, silica filler, grinding, portland cement.

Reference list

1. Volzenskiy A.V. Mixed second-grinded Portland cements and concretes on its base. – M.: Publishers Gosstroyizdat, 1961. – 102 p.
2. Su Lindin, Van Yan, Lu Mindi, E. Suschicku. Influence of cement particiles with different size on its properties // Cement and its Applications, 2012, № 2. – P. 99-100.
3. Entin Z.B. Interrelation of granulometry and strength of cement // Cement and its Applications, 2009, № 6. – P. 111-113.
4. Ufimcev V.M., Capustin F.H., Pyachev V.A. Technogenic raw materials in cement industry: yesterday, today, tomorrow // Technologies of concrete, 2012, № 1-2. – P. 22-25.
5. Richert J., Muller C. Efficient composite cements – contribution in CO₂ emission reduction. Alitinform // Cement. Concrete. Dry mixes, 2011, № 2 (19). – P. 11-27.
6. Georgichny Z. New cements and technologies of prefabricating of alternative binders // Cement and its Applications, 2013, № 2. – P. 40-45.
7. Yudovich B.E., Dmitriyev A.M., Zubekhin C.A. and others. Low-water demand cements – binders of new generation // Cement and its Applications, 1997, № 4. – P. 15-18.
8. Volzenskiy A.V. Influence of different size particiles of Portland cement and W/C on cement stone and concrete durability // Concrete and Ironconcrete, 1990, № 10. – P. 16-17.
9. Kalashnikov B.I., Borisov A.A., Polyakov L.G., Crapich V.U., Gorbunova V.S. Modern view about using fine-ground cements and low-water demand binders in concretes // Digest from «Construction materials» (1998-2005), 2000, № 7. – P. 244-245.
10. Khozin V.G., Khohryakov O.V., Urhanova L.A., Bituev A.V. Efficiency of using of fly ash from Gusnoozerinskaya GCPS in low-water demand cement compositions // Construction materials, 2011, № 7. – P. 74-77.