



Дворкин Л. И.



Бордюженко А. Н.

Дворкин Л. И., д.т.н., профессор,
зав. кафедрой технологии строительных изделий и материаловедения,
✉ dvorkin.leonid@gmail.com ☎ +38 (068) 353 33 38,
Бордюженко А. Н., к.т.н., доцент,
✉ bord@nuwm.edu.ua ☎ +38 (063) 467 69 79,
Национальный университет водного хозяйства и природопользования,
ул Соборная, 11, г. Ровно, 33028

L. Dvorkin, Doctor of technical sciences, Professor, Head of
Department «Technology of Building Products and Material Science»,
✉ dvorkin.leonid@gmail.com ☎ +38 (068) 353 33 38,
O. Bordiuzhenko, Ph.D, Associate professor
✉ bord@nuwm.edu.ua ☎ +38 (063) 467 69 79,
National University of Water and Environmental Engineering,
st. Soborna, 11, Rivne, 33028,

СУЛЬФОПЕТРОЦЕМЕНТЫ И БЕТОНЫ НА ИХ ОСНОВЕ

СУЛЬФОПЕТРОЦЕМЕНТИ ТА БЕТОНИ НА ЇХ ОСНОВІ

SULPHATE PETROUS-CEMENTS AND CONCRETE ON THEIR BASIS

Анотация. Изучена способность магматических горных пород после механоактивации в присутствии сульфатного активатора образовывать вяжущее негидратационного твердения – сульфопетроцемент. Исследовано влияние на вяжущие свойства диспергированных горных пород факторов механической и сульфатной активизации, параметров прессования, условий твердения. Установлено влияние заполнителей на строительно-технические свойства композитов на основе сульфопетроцементов. Предложена гипотеза, объясняющая механизм твердения сульфопетроцементов а также явление сульфатной активизации горной породы.

Ключевые слова: горные породы, сульфопетроцементы, сульфаты, фосфогипс, сульфатная активизация, прессование.

Анотація. Вивчено здатність магматичних гірських порід після механоактивації в присутності сульфатного активатора утворювати в'язуче негідратаційного твердіння – сульфопетроцемент. Досліджено вплив на в'язучі властивості диспергованих гірських порід факторів механічної та сульфатної активізації, параметрів пресування, умов твердіння. Встановлено вплив заповнювачів на будівельно-технічні властивості композитів на основі сульфопетроцементів. Запропоновано гіпотеза, яка пояснює механізм твердіння сульфопетроцементів а також явище сульфатної активізації гірської породи.

Ключові слова: гірські породи, сульфопетроцементи, сульфати, фосфогіпс, сульфатна активізація, пресування.

Annotation. The ability of crystalline rocks after mechanical activation in the presence of a sulfate activator is shown to form a non-hydration binder – sulphate petrous-cement. The influence of mechanical and sulfate activation factors, pressing parameters, hardening conditions on binding properties was studied. The effect of aggregates on the building and technical properties of composites based on sulphate petrous-cements has been established

Keywords: rocks, sulphate petrous-cements, sulfates, phospho-gypsum, sulfate activation, pressing.

В соответствии с современными представлениями, к группе минеральных вяжущих относятся порошкообразные вещества природного или искусственного происхождения, способные при соответствующих условиях переходить в камневидное состояние и формировать конгломерат (композит) в сочетании с заполнителем [1].

В практике современного строительства в основном применяются гидратационные минеральные вяжущие. Получение гидратационных вяжущих сопряжено с энергозатратными процессами обжига, в результате которых образуются вещества, способные твердеть после затворения водой или водными растворами некоторых солей в результате реакций гидратации и гидролиза.

К энергоэффективным видам минеральных вяжущих можно отнести вяжущие контактного твердения, получаемые на основе высокодисперсных минеральных продуктов (различных горных пород и промышленных отходов). Твердение таких материалов происходит в т.н. «стесненных условиях» (по определению М. М. Сычева [2]) при обеспечении соответствующего контакта между частицами вследствие прессования. В развитие теории контактных вяжущих значительный вклад внесли В. Н. Юнг, П. П. Будников, В. Д. Глуховский, Р. Ф. Рунова и др.

К вяжущим контактного твердения можно отнести и разработанные авторами сульфопетроцементы (СПЦ) – системы, включающие совместно диспергированную кристаллическую горную породу и сульфатный активизатор.

В основу исследований сульфопетроцементов (СПЦ) были положены работы В.Н. Юнга [3] и П.П. Будникова, впервые по-

казавших возможность получения вяжущих путем механоактивации кристаллических горных пород и прессования полученных порошков в присутствии воды затворения.

Технология СПЦ заключается в совместном сухом помоле алюмосиликатной горной породы магматического происхождения (гранита и др.) с сульфатными добавками – активизаторами твердения (сульфаты Ca, Mg, Al, щелочных металлов).

В качестве сульфатной добавки может использоваться распространенный отход химической промышленности – фосфогипс.

Эффект сульфатной активизации гидратационного твердения известен в технологии строительных материалов применительно к доменным гранулированным шлакам, которые можно отнести к стекловидным алюмосиликатным материалам. Сульфатная активизация шлаков способствует при их твердении образованию гидросульфоалюминатов кальция и низкоосновных гидросиликатов, что в свою очередь вызывает установление набора прочности. Нами экспериментально установлено, что эффект сульфатной активизации при определенных условиях может быть распространен и на ряд магматических горных пород. Сульфатный активизатор интенсивно влияя на морфологию кристаллов алюмосиликатов в процессе механохимической активации, позволяет существенно изменить энергетические характеристики их кристаллической решетки, значительно повысив физико-химическую активность. В результате становится возможным

формирование кристаллизационных контактов срастания между частицами и образование структур твердения [4].

В экспериментах использовали отходы переработки магматических горных пород. В качестве активатора применяли фосфогипс-дигидрат Ровенского АО «Азот», образующийся при производстве ортофосфорной кислоты. Химический состав используемого гранитного отсева и фосфогипса (ФГ) приведен ниже.

Химический состав % по массе:

– *гранитный отсев*: SiO₂ – 72,9; Al₂O₃ – 13,6; Fe₂O₃ – 0,97; FeO – 0,58; MgO – 0,46; CaO – 1,29; Na₂O – 3,91; K₂O – 5,18;
– *фосфогипс*: CaO – 40; SO₃ – 57; P₂O₅ (общ.) – 1,1; P₂O₅ (водораст.) – 0,55; F – 0,3.

Для получения вяжущего отсева горных пород без добавок и с добавкой фосфогипса (ФГ) диспергировали путем помола в шаровой мельнице. Далее путем прессования увлажненных порошков формовали образцы, твердевшие в нормальных условиях.

Определение удельной поверхности (S^{уд}) СПЦ по Блейну показало, что увеличение продолжительности помола в лабораторной шаровой мельнице в интервале 1...9 ч дает увеличение величины S^{уд} от 290 до 435 м²/кг. Этот же показатель, определенный методом БЭТ возрастает с 1800 до 4500 м²/кг, что свидетельствует об усложнении микрорельефа и развитии внутренней поверхности частиц а также накоплении ими внутренней энергии (структурных дефектов).

В табл.1 приведены результаты исследований диспергированных магматических пород и СПЦ с использованием добавки-активатора – фосфогипса.

Как видно из полученных результатов, прочность прессованных образцов без добавки активатора сравнительно небольшая и медленно растет во времени, что в целом согласуется с известными данными [3, 5]. Наименьшей является прочность прессованных материалов из крупнозернистых магматических пород – лабрадорита и габбро. Прочность образцов при сжатии постепенно повышается при использовании более мелкозернистых материалов – гранита и базальта. Водостойкость этих материалов после предварительного хранения образцов на воздухе в течение 3 суток близка к нулю, в возрасте 28 суток коэффициент размягчения (K^p) составляет 0,1...0,3, а через 6 месяцев хранения на воздухе повышается до 0,6 и больше, причем более высокий K^p имеют более мелкозернистые материалы.

Сульфатноактивированные материалы (табл. 1) имеют значительно большую прочность, растущую во времени. На примере гранита можно сделать вывод о том, что резкий рост прочности наблюдается при увеличении содержания ФГ до 20 %, после чего влияние добавки уменьшается. Прочность наиболее интенсивно растет в течение 3...7 суток, в дальнейшем рост прочности стабилизируется.

Другие силикатные горные породы также поддаются сульфатной активизации, причем отмечается зависимость эффекта активизации (прочности) от особенностей кристаллического строения пород.

Максимальная водостойкость образцов наблюдается при содержании ФГ около 5 %. Водостойкость сульфатноактивированного материала возрастает при увеличении давления прессования, продолжительности помола и предварительной выдержки на воздухе, уменьшении содержания фосфогипса. Так, коэффициент размягчения для образцов с содержанием ФГ 5 % после предварительной выдержки в течение 3,5 месяцев достигает 0,8.

Для установления совместного влияния продолжительности механохимической активации, давления прессования и содержания ФГ на прочность СПЦ на основе гранитного порошка были реализованы эксперименты, алгоритмизированные в соответствии с трехуровневым планом ВЗ для трех факторов. В качестве технологических факторов выступали длительность помола (X₁ = 2±1 год), давление прессования (X₂ = 40±20 МПа) и содержание добавки ФГ (X₃ = 15±15 %).

В результате статистической обработки полученных экспериментальных данных получены квадратичные уравнения регрессии в кодированных переменных, характеризующие влияние исследуемых факторов на прочность прессованных образцов СПЦ соответственно через 1, 7 и 28 суток воздушно-сухого твердения:

$$f_{cm,1} = 8.61 + 1.40X_1 + 4.18X_2 + 4.58X_3 - 1.07X_1^2 + 1.73X_2^2 - 1.97X_2 + 0.95X_1X_3 + 2.35X_2X_3; \quad (1)$$

$$f_{cm,7} = 18.40 + 2.81X_1 + 6.73X_2 + 8.77X_3 - 1.42X_1^2 - 0.68X_2^2 - 5.92X_2 + 1.73X_1X_2 + 2.05X_1X_3 + 4.03X_2X_3; \quad (2)$$

$$f_{cm,28} = 20.06 + 2.88X_1 + 6.91X_2 + 9.12X_3 - 1.48X_1^2 - 0.56X_2^2 - 6.98X_3^2 + 1.72X_1X_2 + 2.12X_1X_3 + 4.0X_2X_3. \quad (3)$$

Таблица 1.

Прочность и водостойкость сульфопетроцементов

Материал	Содержание ФГ, %	Предел прочности при сжатии, МПа в возрасте				Коэффициент размягчения	
		2 ч	1 сут	7 сут	28 сут	7 сут	28 сут
Гранит	0	3,6	4,7	6,0	6,1	0	0,33
	2,5	9,6	15,7	17,1	16,9	0,31	0,46
	5	11,8	17,6	26,7	27,5	0,39	0,63
	10	13,9	21,8	32,9	34,4	0,16	0,31
	20	14,0	21,5	38,2	40,3	0	0,27
	30	16,2	22,7	40,5	41,2	0	0
Лабрадорит	0	3,3	3,4	3,7	4,1	0	0
	10	15,6	32,2	45,8	46,6	0,23	0,45
Габбро	0	3,4	3,4	4,3	4,2	0	0
	10	15,0	29,7	37,8	42,8	0,18	0,34
Базальт	0	4,1	4,9	9,1	10,9	0	0,37
	10	10,8	18,1	27,3	30,1	0	0,21

Примечание: Формовочная влажность – 8 %, давление прессования – 60 МПа.

Анализ полученных уравнений регрессии а также графических зависимостей (рис. 1) показывает, что линейные эффекты влияния факторов давления прессования (X_2) и содержания ФГ (X_3) на прочность СПЦ по величине близки между собой и существенно (в несколько раз) превышают влияние фактора длительности помола (X_1). С увеличением продолжительности выдержки образцов влияние фактора X_3 становится более существенным чем X_2 , что проявляется по величине их квадратичных эффектов (в возрасте 28 суток для X_3 он в 12 раз выше, чем для X_2).

Наиболее значительный эффект влияния содержания добавки ФГ прослеживается при увеличении X_3 на участке от -1 до 0,4, т.е. от 0 до 21 % (рис. 1 в). При давлении прессования 60 МПа и продолжительности активации 2 ч ($X_1 = X_2 = 0$) прочность в возрасте 7 сут. в этом интервале растет почти прямолинейно с 4 до 21 МПа, то есть увеличивается более чем в 5 раз. Дальнейшее увеличение X_3 не вызывает существенного увеличения прочности.

Влияние давления прессования (рис. 1б) практически линейно на большей части области варьирования как для СПЦ, так и чистого гранита. При анализе уравнений (1...3) обращает внимание наличие значительного эффекта взаимодействия факторов, характеризующих давление прессования (X_2) и содержание ФГ (X_3).

Рассматривали также возможность добавления заполнителей в состав сульфопетроцементов и получения, таким образом, мелкозернистых сульфопетробетонов (СПБ). Исследовали свойства СПБ, полученных с использованием как заполнителей кварцевого песка с модулем крупности $M^k = 2,3$ а также гранитного песка с $M^k = 2,4$.

Как следует из данных табл. 2, при увеличении объемной концентрации заполнителей в смеси, оптимальная формовочная влажность незначительно, но уменьшается, что можно объяснить их меньшей водопотребностью по сравнению с водопотребностью вяжущего.

Введение кварцевого песка уменьшает прочность отпрессованных образцов, однако степень снижения прочности не пропорциональна изменению объемной концентрации заполнителя в смеси. В то же время при использовании гранитного песка и соотношении вяжущее / заполнитель ($V/3$) = 1:0,5 прочность образцов несколько возрастает.

Прочность прессованных композитов на основе СПЦ растет, главным образом, в течение первых 7-ми суток твердения. В полугодовом возрасте воздушно-сухого твердения прочность возрастает на 5...10 %. Введение заполнителей в состав СПЦ негативно сказывается на водостойкости, причем независимо от их объемной концентрации в смеси.

С целью повышения водостойкости СПЦ рассматривали эффективность композиционных вяжущих, включающих наряду с СПЦ добавку портландцемента, обладающего способностью взаимодействовать с сульфатными добавками. Для изучения влияния на прочность и водостойкость композиционного сульфопетроцементного вяжущего (СПЦК) был реализован двухфакторный трехуровневый план эксперимента. Варьировали два фактора, позволяющие рассмотреть влияние объемного соотношения компонентов в системе портландцемент (Ц) – фосфогибс (ФГ) – гранит (Г):

$$X_1 = \frac{V_{ц}}{V_{ц} + V_{фг}}, X_2 = \frac{V_{ц} + V_{фг}}{V_{ц} + V_{фг} + V_{г}}, \quad (3)$$

где $V_{ц}$; $V_{фг}$ и $V_{г}$ – соответственно объемные концентрации портландцемента, фосфогибса и гранита.

Значение факторов изменялись в области варьирования: для X_1 – 0,15±0,15; для X_2 – 0,2±0,1. Портландцемент вводили в состав смеси на стадии помола. Адекватные модели прочности образцов СПЦК, полученных при давлении прессования 60 МПа в возрасте 1; 7 и 28 сут., а также водостойкости, характеризуемой коэффициентом размягчения в возрасте 7 сут., приведены ниже.

$$f_{cm,1} = 12.52 + 1.48X_1 + 3.23X_2 + 0.86X_1^2 - 3.32X_2^2 + 1.47X_1X_2; \quad (5)$$

$$f_{cm,7} = 21.54 + 3.00X_1 + 4.15X_2 + 1.51X_1^2 - 2.04X_2^2 + 1.15X_1X_2; \quad (6)$$

$$f_{cm,28} = 24.61 + 4.45X_1 + 4.06X_2 + 2.18X_1^2 - 2.63X_2^2 - 0.57X_1X_2; \quad (7)$$

$$K_{p,7} = 0.52 + 0.26X_1 - 0.07X_2 - 0.11X_1^2 - 0.03X_2^2 + 0.08X_1X_2. \quad (8)$$

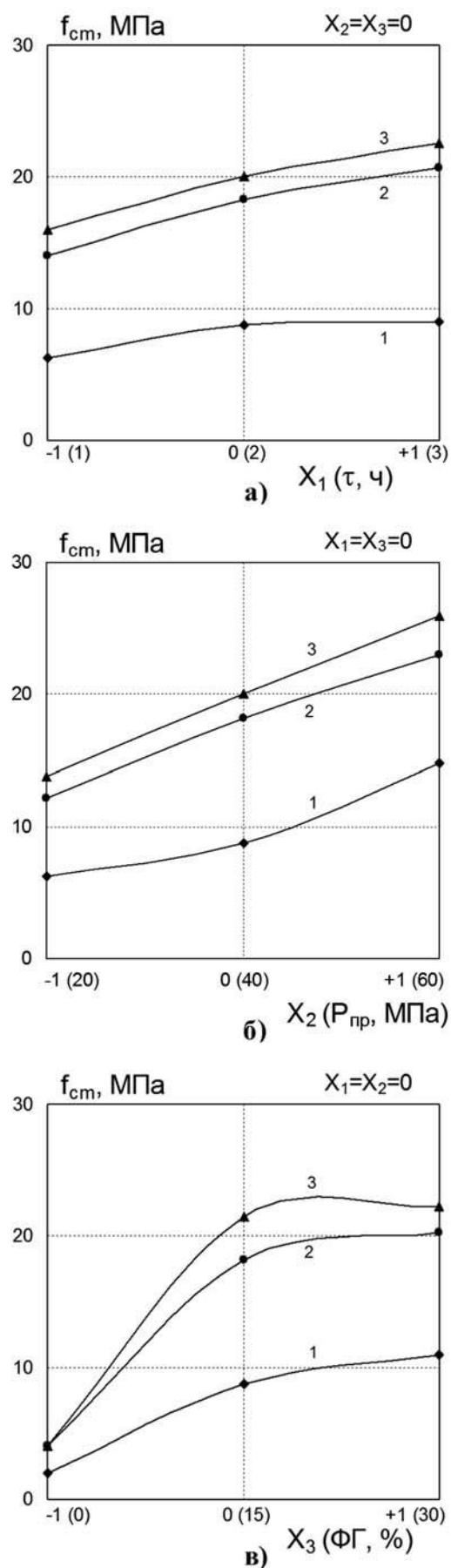


Рис. 1. Влияние технологических факторов на прочность СПЦ:
а) длительности помола (τ , ч)
б) давления прессования ($P_{пр}$, МПа)
в) содержание фосфогибса (ФГ, %)
1 – прочность в возрасте 1 сут;
2 – прочность в возрасте 7 сут;
3 – прочность в возрасте 28 сут

Влияние заполнителей на свойства сульфопетробетонов

Заполнитель (песок)	Состав смеси по объему (вяжущее / заполнитель)	Оптимальная влажность, %	Прочность при сжатии образцов (МПа) под давлением, МПа в возрасте, сут.				Коэффициент размягчения в возрасте, сут.		
			1	7	28	90	7	28	90
—	—	8	10,2	18,8	19,6	20,0	0,17	0,28	0,44
Кварцевый (M _к =2,3)	1:0,5	8	8,0	15,4	16,2	16,5	—	0,14	0,23
	1:1	7	6,9	11,8	12,7	13,5	—	0,11	0,21
	1:2	6	6,1	9,3	10,2	11,0	—	0,10	0,20
Гранитный (M _к =2,4)	1:0,5	7	10,8	19,6	20,3	20,8	0,12	0,19	0,32
	1:1	7	8,4	15,6	16,1	16,6	0,10	0,18	0,32
	1:2	6	7,9	13,2	13,6	14,3	0,10	0,18	0,33

Примечание: состав СПЦ (гранит-85 %, ФГ-15 %), давление прессования 60 МПа.

Анализ уравнений (5...7) показывает, что увеличение содержания цемента в смеси ФГ+Ц существенно влияет на величину прочности при сжатии. Особенно ярко это влияние выражено при изменении содержания портландцемента в смеси портландцемента и фосфогипса (X₁) от 0.15 до 0.3 (рис. 2а), когда прочность возрастает в среднем почти на 30 %.

При постоянном значении X₁, увеличение X₂, т.е. объемной концентрации фосфогипсо-цементной составляющей в композиционном вяжущем, является наиболее эффективным в пределах 0.1...0.2 (рис. 2б). Таким образом, проявляется определенная зона оптимума прочности в данной области варьирования.

Характерно, что по мере увеличения продолжительности выдержки СПЦК во времени, становится заметным рост влияния фактора X₁ в сравнении с X₂, очевидно за счет увеличения вклада в прочность СПЦК портландцемента.

Анализируя уравнение (8) можно сделать вывод о значительном влиянии содержания цемента на водостойкость СПЦК. Так, при введении в состав вяжущего всего 1.5 % портландцемента (X₁ = 0; X₂ = -1), K_p по сравнению с бездобавочным СПЦ (X₁ = X₂ = -1) возрастает в 2 раза (рис. 3) и достигает значения 0.56, в то время как прочность, при этих же условиях, увеличивается только на 5...10 %. Таким образом, роль добавки цемента (особенно в небольшом количестве) при данных условиях заключается в основном в повышении водостойкости СПЦК.

Исследование физико-механических характеристик образцов оптимальных составов при более длительных сроках хранения (в течение одного года) не показали заметного их ухудшения и, таким образом, не выявили возможного негативного действия сульфатной коррозии.

При использовании композиционного вяжущего (СПЦК), включающего в себя портландцемент (гранит-80 %, ФГ-14 %, ПЦ-6 %) отмечается более интенсивный рост прочности сульфопетробетонов во времени, что закономерно объясняется процессами гидратации цементной составляющей вяжущего, влияние которой ощущается и в более отдаленные (более 7 суток) сроки твердения (табл. 3).

Используя для формирования изделий из мелкозернистого СПБ способ вибропрессования становится возможным снизить формовочное давление до 15...20 МПа, при этом получая значения прочности изделий при сжатии в возрасте 7 сут. до 12...14 МПа.

Как показали исследования, значения физико-механических характеристик сульфопетробетонов вполне удовлетворяют требованиям к определенным дорожным строительным материалам [6]. При использовании в качестве заполнителя СПБ гранитного отсева, полученная композиция после формирования по своим свойствам близка к укрепленным грунтам или тощим укатываемым бетонам, широко используемым в качестве оснований и покрытий дорожных одежд различных типов [7].

Давление, создаваемое при укатывании дорог серийными катками, может быть адекватным прессующему

Таблица 3.

Влияние гранитного песка на свойства сульфопетробетонов на композиционном вяжущем

Состав смеси по объему (вяжущее / заполнитель)	Оптимальная формовочная влажность, %	Прочность при сжатии образцов (МПа) в возрасте, сут				Коэффициент размягчения в возрасте, сут		
		1	7	28	90	7	28	90
—	8	13,4	26,5	30,2	32,8	0,65	0,73	0,76
1:0,5	7	14,7	26,2	29,6	32,9	0,53	0,57	0,62
1:1	7	12,2	19,6	24,2	26,1	0,46	0,52	0,54
1:2	6	10,3	17,5	20,2	22,7	0,35	0,41	0,49

Примечание: состав композиционного СПЦ (гранит-80 %, ФГ-14 %, ПЦ-6 %), давление прессования 60 МПа.

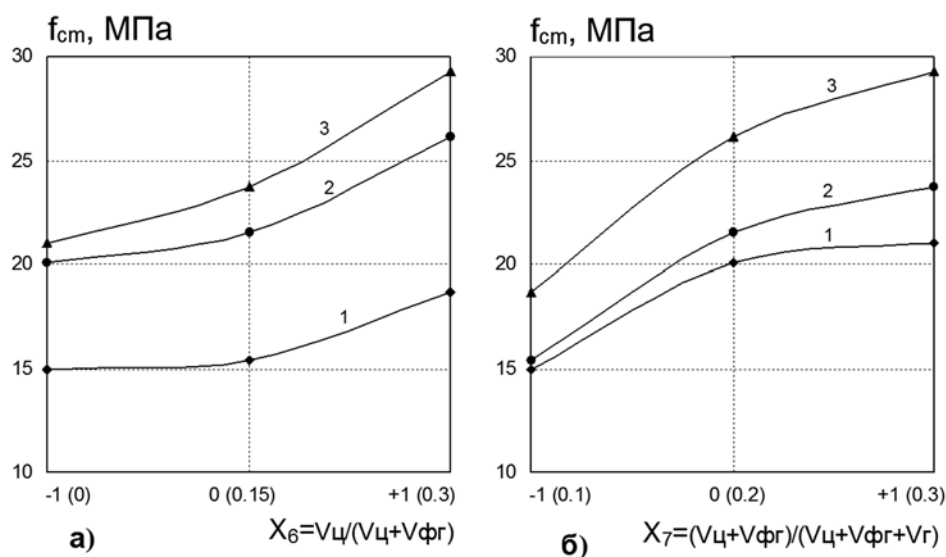


Рис. 2. Влияние добавки цемента (а) и объемной концентрации фосфогипсо-цементной составляющей (б) в композиционном вяжущем на прочность СПЦК в возрасте 7 сут.: 1 – $X_6(X_7) = -1$; 2 – $X_6(X_7) = 0$; 3 – $X_6(X_7) = +1$

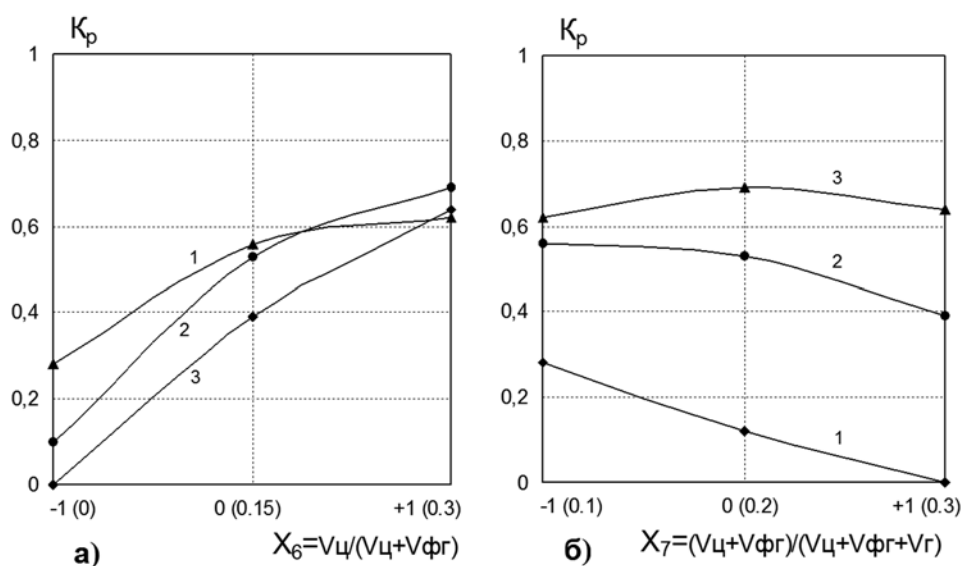


Рис. 3. Влияние добавки цемента (а) и объемной концентрации фосфогипсо-цементной составляющей (б) в композиционном вяжущем на водостойкость СПЦК в возрасте 7 сут.: 1 – $X_6(X_7) = -1$; 2 – $X_6(X_7) = 0$; 3 – $X_6(X_7) = +1$

давлению 10...15 МПа, а при использовании вибротактов процесс уплотнения будет усиливаться за счет эффекта вибрации. Такие условия уплотнения соответствуют условиям получения плотной структуры СПБ со средней плотностью 2000...2200 кг/м³ и прочностью при сжатии 8...10 МПа и выше в зависимости от состава.

Сульфопетроцементы и изделия на их основе могут найти эффективное применение в регионах со значительными объемами промышленных отходов, пригодными для их изготовления и быть использованными для изделий и конструкций в дорожном и других отраслях строительства. Рациональная утилизация отходов горноперерабатывающих и химических предприятий будет одновременно способствовать решению актуальных экологических проблем.

Литература:

1. Дворкин Л. И. Строительные минеральные вяжущие материалы / Л. И. Дворкин, О. Л. Дворкин. – М.: Инфра-Инженерия, 2011. – 544 с.
2. Сычев М. М. Твердение вяжущих веществ / М. М. Сычев. – Л.: Стройиздат, 1974. – 80 с.
3. Юнг В. Н. Об искусственных конгломератах и цементах из некоторых горных пород / Сб. работ, посвященный Д.С.Белянкину. – М.: Изд. Академии наук СССР, 1946. – С. 557-565.
4. Дворкин Л. И. Безобжиговые вяжущие материалы и изделия на основе техногенного сырья / Л. И. Дворкин, О. М. Бордюженко. – Саарбрюккен: Palmarium Academic Publishing, 2018. – 244 с.
5. Зимон А.Д. Аутогезия сыпучих материалов / А.Д. Зимон, Е.И. Андрианов. – М.: Ме-таллургия, 1978. – 288 с.
6. Дворкин Л. И. Гідротехнічні та дорожні бетони / Л. И. Дворкин, О. Л. Дворкин, В. С. Дорофеев, А. В. Мішутін. – Одеса: Евен, 2012. – 214 с.
7. Маргайлик Е. Г. Укатываемый цементобетон / Е. Г. Маргайлик // Бетон и железобетон. – 2000. – № 2. – С. 26-28.