

УДК 543.54; 544.72

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЦЕМЕНТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИНТЕНСИФИЦИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ

Шаповалов Н.А., Ломаченко Д.В.

*Белгородский государственный технологический университет
им. В.Г. Шухова, Белгород, e-mail: dsubwayl@yandex.ru*

Дана краткая информация об исследовании свойств получаемых композиционных цементов с использованием доменных гранулированных шлаков ОАО «Азовсталь» и ОАО «НЛМК». В качестве добавки-интенсификатора помола использовалась добавка на основе высших карбоновых кислот и их производных. Было установлено, что использование добавки позволяет значительно интенсифицировать процессы измельчения композиционных цементов, а также улучшить их гранулометрический состав. Изучение реологических свойств суспензий, полученных на основе исследуемых композиционных цементов показало, что введение добавки-интенсификатора позволяет снизить пластическую вязкость, что находит свое отражение в увеличении прочности полученного цементного камня. Использование предлагаемой в работе добавки является целесообразным, поскольку приводит к значительной интенсификации помола цементов, что позволяет получать цементы с оптимальными характеристиками при меньших затратах энергии. Полученные результаты позволяют говорить об эффективности проводимых исследований и возможности получения материалов на основе цемента с относительно низкой стоимостью и качественными характеристиками.

Ключевые слова: композиционные цементы, добавка-интенсификатор, помол цемента, реологические свойства

COMPOSITE CEMENTS PRODUCTION WITH INTENSIFYING ADDITION USING

Shapovalov N.A., Lomachenko D.V.

Belgorod Shukhov State Technological University, Belgorod, e-mail: dsubwayl@yandex.ru

Brief information about the study properties of the resulting composite cements using blast furnace slag of «Azovstal» and «NLMK» factories. As an additive-intensifier on a grinding process used additive based on higher carboxylic acids and their derivatives. It was found that the use of additives can significantly intensify the processes of grinding composite cements, as well as improve their size distribution. The study of the rheological properties of suspensions derived from study of composite cements showed that the introduction of supplements-intensifier reduces plastic viscosity, which is reflected in the increase in the strength of the resulting cement. Using of proposed addition is appropriate because its use leads to intensification of cement, which means produces cement with optimum properties with less energy costs. These results suggest the effectiveness of the research and the possibility of obtaining materials based on cement with a relatively low cost, and quality characteristics.

Keywords: composite cements, additive-intensifier, cement grinding, rheological properties

В настоящее время в цементной промышленности крайне важным является вопрос повышения экономической эффективности производства. Для этого существуют несколько возможных пути решения: можно снизить себестоимость получаемой продукции за счет использования новых технологий или отходов различных производств либо улучшить качество выпускаемой продукции с минимальным количеством издержек [1, 2]. Одной из возможностей получения строительных материалов с оптимальными прочностными и стоимостными характеристиками являются композиционные портландцементы [3].

Целью данной работы является оценка возможности получения композиционных цементов на основе портландцементного клинкера и доменного гранулированного шлака и изучения свойств получаемых материалов.

Материалы и методы исследования

Для этого использовались портландцементный клинкер Старооскольского цементного завода, доменный гранулированный шлак ОАО «Азовсталь» (г. Мариуполь, Донецкая область, Украина) и шлак

ОАО «НЛМК» (Липецкая область). Указанные компоненты измельчались с использованием гипса в количестве 5% для регулирования сроков схватывания. При этом количество шлака варьировалось от 30 до 60% что соответствует требованиям ГОСТ 31108-2003 и европейского стандарта EN-197.1, которые регламентируют свойства получаемых цементов.

Измельчение материалов проводилось в шаровых мельницах при постоянном времени, которое составляло 40 мин. Для интенсификации процесса измельчения использовалась добавка на основе солей высших карбоновых кислот (одной из которых является олеиновая), эфиров на их основе, а также их производных, изготовленная в БГТУ им. В.Г. Шухова. Количество добавки, вводимой при помоле, составляло 0,05; 0,075; 0,1; 0,125%. Оценка гранулометрического состава и степени измельчения цемента оценивалась по значению удельной поверхности и значению остатка на сите 008, а измерение прочностных показателей проводилось в возрасте 28 сут на сжатие.

Результаты исследования и их обсуждение

Измерение удельной поверхности получаемых цементов проводилось методом воздухопроницаемости. Значения удельной поверхности, после 40 мин измельчения представлены в табл. 1.

Таблица 1

Удельная поверхность цемента ($\text{м}^2/\text{кг}$) со шлаком ОАО «НЛМК» и ОАО «Азовсталь»

Количество интенсификатора помола, %	Количество шлака ОАО «Азовсталь», %	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{кг}$	Количество шлака ОАО «НЛМК», %	Удельная поверхность $\text{м}^2/\text{кг}$
0	30	254,7	30	241,7
	40	248,2	40	230,8
	50	238,6	50	219,8
	60	224,5	60	210,3
0,5	30	261,8	30	252,1
	40	256,7	40	241,8
	50	245,9	50	232,4
	60	231,4	60	227,9
0,75	30	273,4	30	260,1
	40	261,9	40	249,3
	50	254,3	50	241,7
	60	242,1	60	233,1
0,1	30	281,2	30	268,7
	40	274,9	40	261,3
	50	263,9	50	251,2
	60	256,4	60	240,1
0,125	30	283,4	30	269,1
	40	274,0	40	262,7
	50	264,1	50	255,1
	60	259,1	60	249,7

Из данных видно, что измельчение клинкера со шлаком ОАО «Азовсталь» в различных соотношениях происходит более интенсивно по сравнению со шлаком ОАО «НЛМК». При этом значительная разница удельной поверхности наблюдается при различных соотношениях в системах цемент/шлак. Оба шлака являются более трудно-размалываемым компонентом по сравнению с портландцементным клинкером, поэтому с увеличением доли шлака значения удельной поверхности снижаются.

Данные ситового анализа также подтверждают данные полученные при измельчении получаемых цементов. Просеивание полученного материала через сито 008 показало, что значения остатков на ситах для цемента со шлаком ОАО «Азовсталь» составляют меньшую величину по сравнению с цементом, измельченным со шлаком ОАО «НЛМК» аналогичного количества и при равном значении используемого интенсификатора (табл. 2), что свидетельствует о его большей способности к измельчению.

Далее из полученных цементов при одинаковом водоцементном соотношении готовились суспензии для оценки реологических свойств получаемых суспензий. Их оценка проводилась с помощью ротационного вискозиметра. Полученные значения с помощью уравнений Бингама-Шведова и Оствальда позволили рассчитать значения

пластической вязкости и предельного динамического напряжения сдвига. Расчеты показали, что использование интенсификатора приводит к снижению предельного динамического напряжения сдвига и пластической вязкости при увеличении его концентрации. При этом вязкость уменьшается с увеличением количества добавки-интенсификатора до значения 0,1%, а в дальнейшем снижается незначительно, что, наряду с данными по оценке степени измельчения и гранулометрического состава, позволяет предположить, что данное количество модификатора является оптимальным. Уменьшение последней приводит к высвобождению иммобилизованной воды и увеличению в связи с этим относительного содержания дисперсионной среды [4].

Помимо этого установлено, что с увеличением доли шлака значения вязкости и предельного динамического напряжения сдвига увеличиваются, что может говорить о меньшем взаимодействии между частицами [5]. При этом значения вязкости и τ_0 меняются незначительно при количестве шлака 30–40% ОАО «Азовсталь», а в дальнейшем резко меняются, что позволяет сделать предположение о том, что данное количество шлака (40–45%) может являться оптимальным с точки зрения эффективности его использования для получения композиционных цементов подобного состава.

Таблица 2

Проход через сито 008 получаемых цементов со шлаком ОАО «Азовсталь» и ОАО «НЛМК»

Количество интенсификатора помола, %	Количество шлака ОАО «Азовсталь», %	Проход через сито, %	Количество шлака ОАО «НЛМК», %	Проход через сито, %
0	30	81,1	30	80,1
	40	80,9	40	80,8
	50	78,6	50	79,3
	60	77,1	60	78,5
0,5	30	83,1	30	81,7
	40	82,6	40	80,9
	50	81,3	50	80,5
	60	80,3	60	79,7
0,75	30	84,3	30	83,4
	40	83,0	40	82,9
	50	82,0	50	81,5
	60	81,2	60	80,8
0,1	30	85,6	30	84,1
	40	84,4	40	83,6
	50	83,9	50	83,3
	60	82,9	60	82,7
0,125	30	85,5	30	84,2
	40	84,8	40	83,7
	50	84,2	50	83,4
	60	83,6	60	82,6

Уменьшение вязкости суспензий на основе получаемых композиционных цементов будет оказывать влияние на их физико-механические свойства. Прочность на сжатие цементов (табл. 3) в возрасте 28 сут при использовании добавки-интенсификатора увеличивается в среднем на 12–15%. При этом прочность на сжатие при использовании шлака ОАО «НЛМК» снижается при увеличении его количества, а прочность цемента со шлаком ОАО «Азовсталь» уменьшается только при увеличении его доли до 50–60%, а при значениях 30–40% не меняется. При этом максимальная прочность цементов достигается при использовании добавки-интенсификатора в количестве 0,1%. При этом установлено, что использование шлака ОАО «Азовсталь» в качестве активной минеральной добавки, вводимой при помоле клинкера для получения композиционных цементов, является более эффективным по сравнению со шлаком ОАО «НЛМК». Установлено, что оптимальное количество шлака составляет величину порядка около

40%, поскольку при данном количестве шлака свойства композиционных цементов меняются незначительно по сравнению с меньшими количествами шлака, вводимого в мельницу (30%).

Выводы

Таким образом, введение добавки-интенсификатора на основе высших карбоновых кислот и их эфиров в мельницу позволяет значительно интенсифицировать процесс помола композиционных цементов, как с использованием шлака ОАО «Азовсталь», так и с использованием шлака ОАО «НЛМК». Это выражается в увеличении удельной поверхности и гранулометрического состава (по результатам ситового анализа) композиционных цементов, а также в улучшении реологических свойства получаемых цементных суспензий на их основе. Прочностные показатели получаемых цементов оказываются выше по сравнению с цементами, получаемыми без интенсификатора, и соответствуют требованиям стандартов по прочности.

Таблица 3

Прочность на сжатие в возрасте 28 сут получаемых композиционных цементов

Количество интенсификатора помола, %	Количество шлака ОАО «Азовсталь», %	Прочность на сжатие, МПа	Количество шлака ОАО «НЛМК», %	Прочность на сжатие, МПа
0	30	37,1	30	35,6
	40	36,8	40	34,9
	50	34,7	50	33,0
	60	33,0	60	30,9
0,75	30	37,7	30	36,9
	40	37,3	40	36,1
	50	35,1	50	34,3
	60	34,0	60	32,6
0,1	30	38,4	30	37,6
	40	38,0	40	37,3
	50	36,6	50	35,9
	60	35,2	60	34,6
0,125	30	38,6	30	37,6
	40	38,4	40	37,2
	50	36,3	50	36,0
	60	35,4	60	35,0

Список литературы

1. Борисов И.Н. Энерго- и ресурсосбережение в производстве цемента при комплексном использовании техногенных материалов / И.Н. Борисов, В.Е. Мануйлов // ALITinform: Цемент. Бетон. Сухие смеси. – 2009. – № 6. – С. 50–58.
2. Классен В.К. Энерго- и ресурсосбережение при использовании техногенных материалов в технологии цемента / В.К. Классен, И.А. Шилова, Е.В. Текучева, В.В. Степанов // Строительные материалы. – 2007. – № 8. – С. 18–19.
3. Рахимбаев Ш.М. Некоторые вопросы снижения энерго- и материалоемкости, повышения качества строительных материалов / Ш.М. Рахимбаев, Т.В. Аниканова // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2007 – № 1. – С. 23–25.
4. Шаповалов Н.А. Влияние олигомерных электролитов на агрегативную устойчивость и реологические свойства водных минеральных суспензий / Н.А. Шаповалов, А.А. Слюсарь, О.А. Слюсарь // Коллоидный журнал. – 2006. – т. 68, № 3. – С. 384–390.
5. Ломаченко Д.В. Диспергация цементного клинкера при помоле с новой органической добавкой / Д.В. Ломаченко, Н.П. Кудярова, В.А. Ломаченко // Строительные материалы. – 2009. – № 7. – С. 62–63.

References

1. Borisov I.N. Manuilov V.E. Energo- i resursosberezhenie v proizvodstve cementa pri kompleksnom ispolzovanii

tehnogennih materialov, ALITinform: Cement. Concret. Dry admixtures, 2009, no 6. pp. 50–58.

2 Klassen V.K., Shilova I.A., Tekucheva E.V., Stepanova V.V. Energo- i resursosberezhenie pri ispolzovanii tehnogennih materialov v tehnologii cementa, Construction materials, 2007, no 8. pp. 18–19.

3. Rakhimbaev S.M. Anikanova T.V. Nekotoree voprosi energo- i materialoemkosti, povishenia kachestva stroitelnykh materialov, Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tehnologicheskogo universiteta im. V.G. Shuhova, 2007, no. 1. pp. 23–25.

4. Shapovalov N.A., Slysar A.A. Slysar O.A Vliyanie oligomernig elektrolitov na agregativnyuyu ustoychivost i reologicheskie svoystva vodnih mineralnih suspenzij, Colloid journal, 2006. t. 68 no 3 pp. 384–390.

5. Lomachenko D.V., Kudeyarova N.P. Lomachenko V.A. Dispegacija cementnogo klinkera pri pomole s novoy organicheskoy dobavkoj, Construction materials, 2009 no 7. pp. 62–63.

Рецензенты:

Беседин П.В., д.т.н., профессор, и.о. заведующего кафедрой прикладной химии БГТУ им. В.Г. Шухова, г. Белгород;

Павленко В.И., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой неорганической химии БГТУ им. В.Г. Шухова, г. Белгород.

Работа поступила в редакцию 15.01.2013.