

ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРИМЕНЕНИЯ НЕФТЕБИТУМИНОЗНЫХ ПОРОД И ПРОДУКТОВ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ В ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЦЕМЕНТНО-ПЕСЧАНЫХ ВЯЖУЩИХ

Т.К.АЙТЖАНОВА, Б.М.АУБАКИРОВА
E.mail. ksucta@elcat.kg

Нефтебитуминоздук тектерди кайра иштетүү продуктуларын пайдалануу менен цемент кумдуу чаптагычтардын технологиясын иштеп чыгуу боюнча изилдөөлөр берилген. Бул материалдар аморфтук же субмикроструктуралык структурадагы эркин кинетикалык энергиянын чоң запасын мүнөздөөчү дисперстик системалар. Бул менен аларды потенциалдык контакттык конденсациялык касиеттеги материал катары идентификациялап жана аларды контакттык катууланууну ишке ашыруу үчүн колдонууга болот.

Приведены результаты исследований по разработке технологии цементно-песчаных вяжущих с использованием продуктов переработки нефтебитуминозных пород. Данные материалы – это дисперсные системы аморфной или субмикроструктуральной структуры, характеризующиеся значительным запасом свободной кинетической энергии, что позволяет идентифицировать их как материал с потенциальными контактно-конденсационными свойствами и использовать для реализации контактного твердения.

The results of research to develop the technology of cement-sand binders with processed products of application petroleum bitumen breeds. These by-products are dispersions of amorphous or SMC structure, characterized by a significant supply of free kinetic energy. This allows you to identify them as a material with potential contact-condensing properties and use them to implement the contact hardening.

В работе рассматривались вопросы использования продуктов переработки нефтебитуминозных пород (НБП) как добавки к цементу.

Как известно, повышение реакционной способности к воде достигается увеличением площади удельной поверхности за счет предварительного тонкого измельчения, которое является необходимым условием изготовления высококачественного цемента /1/. Для повышения активности вяжущих материалов на основе продуктов переработки НБП применяли их механоактивацию.

Сущность такой механоактивации заключается в разложении и контактном взаимодействии их частиц. Указанное разрушение, увеличивая внутреннюю энергию, способствует возрастанию концентрации дефектов и напряженных состояний структур и накоплению поверхностной энергии, способствующей химической активности твердых частиц. Оценочным критерием механической активации явилась теплота гидратации активизированной смеси из продуктов переработки НБП и прочность композиционных материалов на ее основе. Определение теплоты гидратации активизированных смесей производилось по методу Ю.М.Бутта /2/.

Из результатов табл. 1 видно, что теплота гидратации меняется в различной степени.

Теплота гидратации цемента с добавками, установленная по термосной методике и определенная по формуле:

$$q = Q / m_{ц}, \text{ кал/г,} \\ (1)$$

где $m_{ц}$ – масса цемента в г; Q – общее количество теплоты, выделенное твердеющим цементом за 3 суток.

Для проведения опытов вяжущее в соотношении с песком бралось равным 1:1,25 (вяжущее:песок) по весу при $V/C=0,30$. Количество материалов на замес: вяжущее – 170 г, песок – 425 г, вода – 53 г.

Теплота гидратации вяжущего с добавками увеличивается. Это объясняется наличием щелочей в продуктах переработки НБП, которые под действием воды выделяются в жидкую среду. В доменном гранулированном шлаке содержатся дополнительные силикатная и алюминатная части, которые гидратируются и выделяют дополнительное количество тепла. По величине теплоты гидратации вяжущие с добавкой продуктов переработки НБП находятся на том же уровне, что и при добавке доменного шлака. При изготовлении цементов с минеральными добавками их активность оценивается и минералогическим составом.

Таблица 1

Влияние добавок на теплоту гидратации вяжущего

Наименование активизирующих добавок	Количество добавок, %	Начальная температура смеси, °С	Общее количество тепла (за 3 сут.) кал.	Теплота гидратации, кал./г
Продукты переработки НБП	5	18,1	9010	53
	10	18,1	9860	58
	20	18,1	9520	56
Кварцево-полевошпатовый песок	5	18,1	8500	50
	10	18,1	9180	54
	20	18,1	9010	53
Доменный гранулированный шлак	5	18,1	9180	54
	10	18,1	10200	60
	20	18,1	9350	55
Без добавки	–	18,1	8840	52

Однако поверхностные явления измельчаемых с клинкером добавок и наличие на их поверхности активных центров, которые влияют на ход кислотно-основного взаимодействия компонентов смеси, не учитывается, и, тем не менее, они являются немаловажным фактором в твердении минеральных вяжущих.

Таблица 2

Изменения рН суспензии на основе продуктов переработки НБП

Наименование добавки	Удельная поверхность, м ² /кг	Фракции, мм		
		0,5-1	1-2	2-3
		рН суспензии		
Продукты переработки НБП	290	9,4	8,4	8,0
Продукты переработки НБТ	400	8,3	7,6	7,1
Кварцево-полевошпатовый песок	300	8,2	7,0	6,6

В процессе помола, в зависимости от твердости и структуры, степень измельчения протекает в различной степени, и при одинаковой величине удельной поверхности их зерна имеют различные крупности. Изучение поверхности зерен измельченных продуктов переработки НБП как твердого тела различных фракций показало, что они имеют различные рН суспензии.

Впрочем, чем крупнее фракции 2-3 мм, тем меньше рН (8,0) среды суспензии, т.е. они имеют более кислотный характер (табл. 2), что в большей степени способствует гидратации цемента, имеющего при взаимодействии с водой щелочную среду.

Как видно из данных, приведенных в табл. 2, рН суспензии из продуктов переработки НБП различных фракций имеют различные показатели рН среды, и при этом отмечаются закономерности: при одинаковой удельной поверхности чем крупнее фракции, тем меньше величина рН суспензии. Это является результатом изменения их поверхности в процессе измельчения. При этом более крупные фракции имеют кислотный характер. Это явление соответствует высказыванию К.Танабе /3/ о том, что измельчение, как и термообработка, влияет на изменение кислотно-основных показателей суспензии из данного измельченного материала. Поэтому в наших опытах, при добавке продуктов переработки НБП меньшей удельной поверхности, цементные образцы имеют более высокую прочность, чем образцы более тонкого измельчения. Это объясняется тем, что более крупные фракции в суспензии создают низкое значение рН среды, а это способствует ускорению гидратации и гидролиза вяжущих, имеющих щелочную реакцию, как у цемента. Из этого следует, что добавки, используемые для цемента, должны иметь определенный гранулометрический состав, обеспечивающий полноту его гидратации. Такой механизм основан на кислотно-основном взаимодействии цемента с продуктами переработки НБП.

Однако вышеуказанное явление в меньшей степени заметно при твердении вяжущего на основе извести. Это объясняется тем, что происходит их «прямое» взаимодействие с образованием новых фаз. Процесс происходит через растворение, и поэтому, чем меньше размеры фракций измельченного продукта переработки НБП, тем больше их растворимость и скорость взаимодействия его с известью. При большей дозировке извести поверхностная активность продуктов переработки пород уменьшается ввиду повышения концентрации Ca^{2+} и OH^- во взаимодействующей среде. Для установления степени эффективности взаимодействия продуктов переработки НБП с известью должно быть определено их оптимальное соотношение, которое в данных условиях соответствует 1:1. При большем или меньшем количестве извести в системе нарушается предельная концентрация Ca^{2+} и OH^- поверхностной активности зерен продуктов переработки НБП. Это должно подчиняться известному положению об уменьшении поверхностной активности твердой фазы с повышением концентрации взаимодействующего электролита; для повышения поверхностной активности твердой фазы концентрация электролита в системе должна быть соизмерима с этой величиной.

Результаты испытаний по исследованию влияния добавок продуктов переработки НБП на прочность при сжатии цемента, представленные в табл. 3, зависят от условий твердения. Можно заметить, что для образцов, твердеющих в обычных условиях, небольшой прочностью при сжатии в возрасте 28 суток – 46,0 МПа обладают образцы, содержащие в своем составе 70 % цементного клинкера и 30 % продуктов переработки НБП. После автоклавной обработки значения прочности при сжатии образцов из смесей, содержащих 30-50 % отходов пород, составляют 50,0-53,8 МПа. Этот состав является оптимальным, и полученные результаты объективно аппроксимируются со значением нормальной густоты, составляющем 27,3 % и являющимся наименьшим.

Анализируя динамику развития прочности образцов различных составов, твердеющих в обычных условиях – 28 суток, можно отметить устойчивый набор прочности, приближающийся к условиям линейной функции и имеющий максимальное значение 46,0 МПа у образцов с составом: цементный клинкер – 70 % и продукт переработки НБП – 30 %. Далее, у образцов с составом: цементный клинкер – 50 % и продукт переработки НБП – 50 % отмечается снижение активности до 40,1 МПа. Можно отметить замедление сроков схватывания – 2 ч 20 мин у данного состава.

Таблица 3

Влияние добавки продуктов переработки НБП на активность цемента

Состав смеси, %		Сроки схватывания, ч, мин		Нормальная густота, %	Предел прочности при сжатии	
цементный клинкер	продукт переработки НБП	начало	конец		в обычных условиях через 28 сут.	при автоклавировании при 175 °С
100*	-	1-28	3-20	30,2	38,6	20,0
90	10	1-42	3-28	29,8	42,4	43,0
85	15	1-40	3-20	28,2	45,6	48,9
70	30	1-50	3-30	27,3	46,0	50,0
50	50	2-20	3-50	26,3	40,1	53,8

Примечание: * во всех случаях содержится гипс в количестве 5 % от веса клинкера.

Динамика значений прочности образцов с составами, представленными в табл. 3, прошедшими автоклавную обработку при 175 °С, отвечают условиям другой зависимости, обусловленной особенностями твердения и набора прочности в условиях автоклавной обработки, и имеют максимальные значения 53,8 МПа у образцов оптимального состава и образцов состава: цементный клинкер – 50 %, продукт переработки НБП – 50 %.

Таким образом, можно считать, что продукты переработки НБП являются активной добавкой и повышают марочность цемента. Активность продуктов переработки пород является результатом термической обработки в процессе извлечения из них нефтепродуктов. Проявление активности в цементной смеси подобных пирогенных продуктов типа термообработанных глин алюмосиликатного состава, золы-уноса, шлаков и других технических веществ изучены другими авторами /4/, и ими получены положительные результаты.

Список литературы

1. Глуховский В.Д., Рунова Р.Ф., Максун С.Ж. Вяжущие и композиционные материалы контактного твердения. – Киев: Вища школа, 1991. – 243 с.
2. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Практикум по химической технологии вяжущих материалов. – М.: Высшая школа, 1973. – 499 с.
3. Танабе К. Твердение: кислоты и основания. – М.: Мир, 1973. – 268 с.
4. Эффективность использования отходов техногенных продуктов алюмосиликатных пород в производстве цемента / М.М.Сычев, В.И.Корнеев, В.В.Андреев // Цемент. – 1987. – № 1. – С. 8-9.

