

ОЦЕНКА АКТИВНОСТИ КВАРЦЕВЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ВЯЖУЩИХ С УЧЕТОМ ПАРАМЕТРОВ МЕХАНОАКТИВАЦИИ

nelubova@list.ru

Нелюбова В.В., канд. техн. наук, доц.,
Лабинский И.Д., аспирант,
Посохов С.С., студент

*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова*

Аннотация. В работе показано влияние способа механоактивации и генетической особенности кварцевого сырья композиционных вяжущих на их активность как интегральную характеристику. Изучена кинетика размоловоспособности компонентов композиционных вяжущих, их гранулометрия, а также активность по отношению к гидроксиду кальция (пуццоланическая активность). Обоснована более высокая активность метаморфогенного кварца по сравнению с магматическим, обусловленная природной подготовленностью сырья.

Ключевые слова: активность, кварцевые породы, механоактивация, аморфизация, композиционные вяжущие.

В настоящее время известен достаточно широкий спектр композиционных вяжущих, являющихся основой для производства множества видов материалов строительного назначения. Среди связующих на основе портландцемента рядом работ доказана эффективность так называемых вяжущих низкой водопотребности (ВНВ). Основной вклад в развитие данного направления внесли работы ученых БГТУ им. В.Г. Шухова, в том числе, авторского коллектива. Данные связующие представляют собой композицию, состоящую из цемента, кремнеземистого компонента (природного или техногенного происхождения) и химических добавок пластифицирующего действия. Совместное использование указанных компонентов позволяет сократить количество цемента в материалах как основного дорогостоящего элемента при сохранении требуемых показателей качества как самого вяжущего, так и готовых изделий. При этом основным показателем для выбора кремнеземосодержащего компонента связующего выступает, как правило, доступность в регионе.

Изучение фазово-размерной неоднородности кварцевого сырья, формируемой вследствие механоактивации, позволяет прогнозировать его активность в составе композиционных вяжущих и создает предпосылки для рационального подбора составов вяжущих с позиций энергоэффективности, обусловленной снижением затрат на помол, а также конечной стоимости материалов за счет снижения доли клинкерной составляющей.

Стоит отметить, что классическим способом получения вяжущих низкой водопотребности является совместное измельчение всех компонентов до удельной поверхности $500\text{--}550\text{ м}^2/\text{кг}$. Рядом работ доказана эффективность так называемого раздельного способа получения [1, 2], сущность которого заключается в предварительном измельчении кварцевого сырья до удельной поверхности $300\text{--}350\text{ м}^2/\text{кг}$ (т.е. фактически сопоставимой с удельной поверхностью цемента) и доизмельчении цемента, кварцевого сырья и добавок до указанной выше дисперсности. Такой способ позволяет существенно сократить энергозатраты на помол.

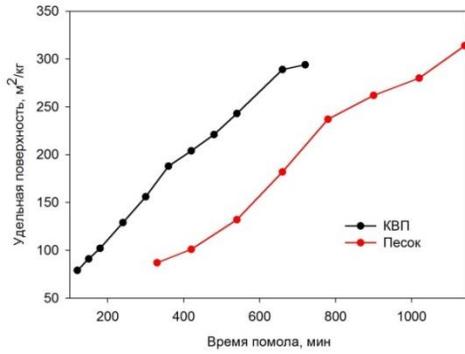
Очевидно, что формируемая в процессе диспергации фазово-размерная гетерогенность кварца, что показано в работах [3–6], будет оказывать влияние на активность данного сырья по отношению к основным компонентам вяжущих, с которыми они впоследствии будут использованы. При этом подготовка сырьевых компонентов измельчением вносит существенный вклад в конечную стоимость продуктов за счет увеличения энергозатрат на производство материала. Для минимизации энергозатрат, связанных с механоактивацией компонентов, необходимо выбирать оборудование, обеспечивающее необходимые свойства сырья (например, удельную поверхность) за минимальное время. В связи с этим в работе оценивалась активность кварцевых компонентов по совокупности дисперсности, взаимодействия с гидроксидом кальция, свободной поверхностной энергии.

В настоящее время к числу наиболее широко используемых материалов для возведения зданий различного назначения относятся стеновые блоки на основе цементных вяжущих и кирпич или блоки автоклавного твердения, основным связующим компонентом которых является известь. В случае автоклавных изделий, кварцевое сырье предварительно измельчается до удельной поверхности $300\text{--}350\text{ м}^2/\text{кг}$ и далее поступает на совместное доизмельчение с известью для получения известково-кремнеземистого вяжущего. В случае получения композиционных вяжущих на основе цемента (например, вяжущих низкой водопотребности) также доказана эффективность предварительного

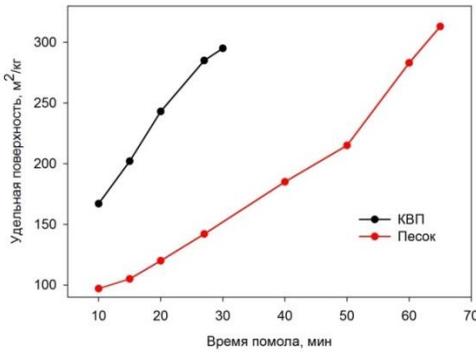
помола кварца до достижения аналогичной удельной поверхности с последующей совместной диспергацией с цементом. В связи с этим за контрольную точку в работе принята дисперсность компонентов равная 300–350 м²/кг.

Для доказательства указанных утверждений производили анализ кинетики измельчения кремнеземсодержащих компонентов в зависимости от типа помольного агрегата и вида кварца, а также формируемой в результате активности кварцевого сырья. Оценка активности механоактивированных кварцевых компонентов осуществлялась на основании совокупности данных о дисперсности, специфики взаимодействия с гидроксидом кальция, свободной поверхностной энергии с учетом анализа эффективности шаровых мельниц планетарного и барабанного типа: первые выбраны как наиболее эффективные, вторые – как наиболее распространённые на предприятиях по выпуску строительных материалов.

Анализ кинетики размолоспособности компонентов свидетельствует о существенном преимуществе кварца метаморфогенного происхождения (рис. 1), измельчение которого происходит более интенсивно по сравнению с магматогенным кварцем независимо от типа помольного агрегата. Так, кварцитопесчаник активируется в 2,2 и 1,6 раз быстрее, чем песок при помоле в планетарной и шаровой мельницах соответственно. При это разница во времени измельчения в планетарной и барабанной мельницах для карцитопесчаника составляет 2,5 раза, а для песка – 1,8. При этом оба измельченных компонента характеризуются схожей гранулометрией, что объясняется практически идентичностью их минерального состава – преимущественным содержанием кварцевой составляющей по сравнению с остальными минералами (рис. 2).



a



б

Рисунок 1 – Кинетика помола кремнеземистых компонентов:
a) в шаровой барабанной мельнице; *б*) в планетарной мельнице

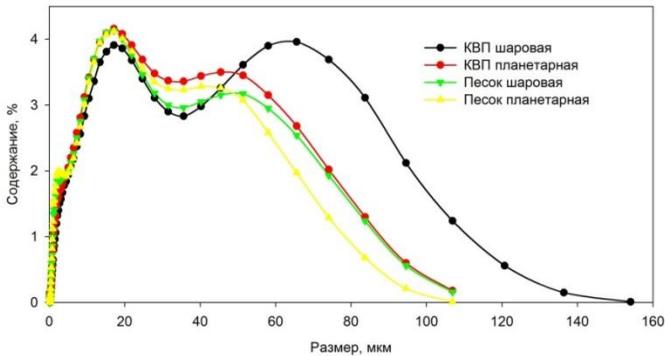


Рисунок 2 – Гранулометрия механоактивированных образцов в зависимости от генезиса

Использование кварцевой составляющей при получении композиционного вяжущего обусловлено, с одной стороны, возможностью сокращения доли цемента в материалах, а с другой – необходимостью связывания излишнего портландита, формируемого в процессе гидратации цемента. В связи с этим в работе была изучена активность кремнеземистого сырья по отношению к гидроксиду кальция, а именно – количество поглощенного СаО по методу Запорожца и активных бренstedовских центров на поверхности активированного сырья. Кроме того, в работе была также изучена свободная поверхностная энергия, являющаяся мерой «нестабильности» системы, т.е. ее способности к взаимодействию с веществами различной природы и состава. Анализ указанной характеристики осуществлялся с использованием метода ОВРК (метод Оунса, Вендта, Рабеля и Кьельбле), в котором поверхностное натяжение рассматривается с точки зрения полярной и дисперсной составляющих как элементов энергии поверхности твердого тела. Численные значения свободной энергии поверхности получены с использованием прибора для изучения краевого угла смачивания жидкостями различного состава.

На основании полученных данных (табл. 1) сделан вывод о существенно более высокой активности кварцитопесчаника, механоактивация которого осуществлялась в планетарной мельнице. Объяснением данного факта служит, в первую очередь, «природная» активность (подготовленность) данной горной породы, обусловленная наличием дефектов как механического (трещины, несовершенства кристаллов), так и химического вида (наличие различных включений в составе породы).

Таблица 2 – Свойства кремнеземистых компонентов в зависимости от типа мельницы

Компонент	Удельная поверхность, м ² /кг		Количество поглощенного СаО по методу Запорожца, мг/г	Количество активных бренstedовских центров, мг·эquiv/г	Свободная энергия поверхности, мН/м
	По данным ПСХ	По данным Sorbi			
КВП планетарная	295	3 540	75,2	19,55	79,77
КВП шаровая	295	3 550	45,6	11,85	42,25
Песок планетарная	313	3 760	47,7	12,4	44,35
Песок шаровая	313	3 780	31	7,8	28,56

К числу второстепенных факторов стоит отнести ускоренную активацию компонента за счет использования планетарной мельницы, что способствует быстрому формированию свободных связей на поверхности материала. При этом за счет сокращения длительности измельчения, «капсулирование» сформированных активных связей не происходит в отличие от материала, полученного в барабанной шаровой мельнице. В данном случае измельчение материала происходит его истиранием между мелющими телами, что способствует формированию условий для взаимодействия частиц кварцевого компонента между собой. В результате происходит снижение активности системы в целом за счет частичной «нейтрализации» поверхности частиц в результате процессов их агломерации.

Таким образом, показано влияние генетических особенностей сырья, способов механоактивации и формируемой в результате фазово-размерной гетерогенности на реакционную активность кварцевых компонентов, оцениваемой по активной удельной поверхности, сорбционной способности, количеству активных центров и свободной энергии поверхности.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Белгородской области в рамках проекта №14-43-08020/14 «р_офи_м», с использованием оборудования ЦВТ БГТУ им. В.Г. Шухова.

Список литературы:

1. Алфимова Н.И., Вишневская Я.Ю., Трунов П.В. Оптимизация условий твердения композиционных вяжущих: монография. Германия: Изд-во LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG. 2012. 97 с. ISBN 978-3-8484-1919-7.
2. Строкова В.В., Нелюбова В.В., Бондаренко А.И., Кобзев Е.В. Реотехнологические свойства суспензий механоактивированных кварцевых компонентов и композиционных вяжущих на их основе // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Архитектура и строительство. 2013. №31-2 (50). С. 179–185.
3. Жерновский И.В., Строкова В.В. Вариативность фазовой и размерной гетерогенности сырья как фактор управления структурообразованием композитов // Научное и инновационное развитие: сб. докладов Юбилейной междунар. науч.-практ. конф., посвященной 60-летию БГТУ им. В.Г. Шухова. Белгород: Изд-во БГТУ, 2014. С. 148–155.

4. Строкова В.В., Жерновский И.В., Фоменко Ю.В. О влиянии размерных параметров полиморфных кварца на его активность в композиционных вяжущих // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2007. №3. С. 72–73.
5. Жерновский И.В., Строкова В.В., Бондаренко А.И., Кожухова Н.И., Соболев К.Г. Структурные преобразования кварцевого сырья при механоактивации // Строительные материалы. 2012. №10. С. 56–58.
6. Нелюбова В.В., Строкова В.В., Жерновский И.В., Бондаренко А.И. Влияние механоактивации на фазовую, размерную и реакционную вариативность кремнеземных компонентов композиционных вяжущих // Региональная научно-техническая конференция по итогам конкурса ориентированных фундаментальных исследований по междисциплинарным темам, проводимого Российским Фондом фундаментальных исследований и Правительством Белгородской области, Белгород, 9–10 октября 2015 года. С. 314–319.