

МЕТОДЫ АНАЛИЗА И КОНТРОЛЯ СЫРЬЯ РАЗЛИЧНОЙ ГЕНЕТИЧЕСКОЙ ПРИНАДЛЕЖНОСТИ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА АКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ БЕТОННОЙ МАТРИЦЫ

vvstrokova@gmail.com

**Строкова В.В., д-р техн. наук, проф.,
Огурцова Ю.Н., аспирант**

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

Аннотация. В статье рассмотрены теоретические основы и практические методы анализа и контроля свойств сырья различного генетического типа для использования в качестве составляющего активного модифицирующего компонента кристаллической матрицы строительных композитов на основе неорганических вяжущих.

Ключевые слова: кремнеземное сырье, генетический тип, эпикристаллизационное модифицирование.

В настоящее время направлению, связанному с использованием природных и техногенных нано- и микроструктурированных сырьевых систем для получения композитов различного функционального назначения посвящена большая часть работ ведущих научных школ в области строительного материаловедения. Также значительное внимание уделяется исследованию возможности утилизации вскрышных пород и некондиционного минерального сырья, хвостов обогатительных фабрик, отходов и шлаков от различных производств и сжигания твёрдого топлива [1–4].

В данной работе для улучшения характеристик кристаллической матрицы материала на микро- и наноуровне предлагается использование эпикристаллизационного модифицирования [5]. Для его реализации выбран способ пролонгированной щелочной активации кремнеземной составляющей используемого сырья различной генетической принадлежности в процессе термической обработки.

Применение эпикристаллизационного модифицирования позволяет воздействовать на кристаллическую матрицу материала уже после ее формирования с целью снижения дефектности, пористости, а также при необходимости снижения негативного влияния химических добавок. Новизна предлагаемого в проекте подхода заключается в обеспечении пролонгированного модифицирования, т.е. функционирование

активного компонента начинается не сразу после введения в смесь, а во время тепловлажностной обработки материала, т.е. через определенный промежуток времени, который может регулироваться. Степень эффективности данного модифицирования определяется факторами, которые можно разделить на три группы: 1) свойства и соотношение компонентов модификатора, в т.ч. генетическая принадлежность кремнеземного сырья; 2) свойства и соотношение компонентов кристаллической матрицы строительного композита, выполняющей роль перколяционного кластера; 3) технологические параметры процесса модифицирования (температура, продолжительность термической обработки).

Традиционно кремнеземное сырье применяется в качестве инертных наполнителей кристаллической матрицы или химически активных минеральных добавок. Для эффективной реализации эпикристаллизационного модифицирования необходима разработка критериев выбора и оценки сырьевых материалов.

Генетическая принадлежность кремнеземного сырья определяет его активность при щелочной активации, а, следовательно, и эффективность эпикристаллизационного модифицирования кристаллической матрицы материалов. Для оценки кремнеземного сырья предлагается использование коэффициента активности, количественно выражающего способность содержащегося в составе исходного сырья аморфного SiO_2 вступать при определенной температуре в реакцию с раствором гидроксида щелочного металла с образованием растворимых полисиликатов. Он может быть рассчитан на основе методики, заключающейся в определении отношения массы растворенного в процессе тепловлажностной обработки в растворе щелочи кремнеземного вещества к массе исходного вещества.

По результатам определения коэффициента активности кремнеземное сырье различной генетической принадлежности как составляющее активного компонента для эпикристаллизационного модифицирования ранжировано по величине коэффициента активности на: высокоактивное 51–100 % (гидроксид кремния), активное 21–50 % (опока, диатомит, трепел), малоактивное (гидротермально-активное) 5–20 % (каолин, перлит, вспученный перлит, обсидиан, монтмориллонит, зола-уноса и др). Таким образом, для реализации эпикристаллизационного модифицирования практический интерес представляют осадочные хемо- и биогенные кремнеземные породы, представленные в своей основе кристобалит-тридимитовыми опалами – опоки, трепелы, диатомиты (рис. 1).

При использовании гидротермального синтеза могут быть использованы кремнеземные компоненты с меньшим содержанием кремнеземного аморфизованного вещества – перлит, цеолит, туфы и др. С экономической и экологической точек зрения целесообразно использование техногенного сырья. Для производства активного компонента могут быть использованы – стеклобой, зола-уноса, микрокремезем и др. Присутствие высокотемпературных модификаций и значительные концентрации кристаллизованного кремнезема негативно сказываются на величине активности кремнеземного сырья.

Основным функциональным свойством активного компонента является образование модифицирующего раствора, от характеристик и

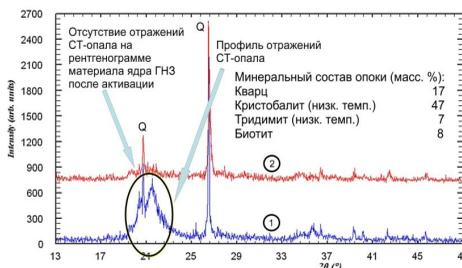


Рисунок 1 – Изменение фазового состава ядра активного компонента до (1) и после тепловлажностной обработки (2) на примере опоки (респ. Мордовия) СТ – кристалобалит-тридимитовые опоалы; Q – кварц

объема которого зависит формирование контактной зоны активного компонента и кристаллической матрицы композита.

Объем модифицирующего раствора зависит от времени и температуры термической работы (рис. 2).

При исследовании модельной системы (гидроксид кремния) установлено, что уже через 30 минут тепловлажностной обработки при 90 °С в присутствии 30 % щелочи от массы сухого вещества, около 80 % активного кремнезема, входящего в

состав кремнеземного сырья, растворяется. Пик количества прореагировавшего вещества наблюдается через 1,5–2 ч в зависимости от вида сырья.

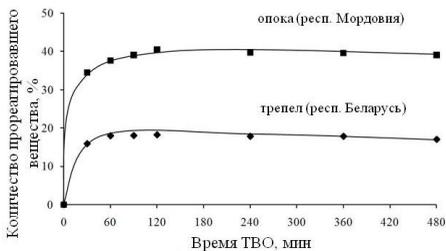


Рисунок 2 – Зависимость количества прореагировавшего кремнеземного вещества от времени тепловлажностной обработки

количества прореагировавшего вещества при добавлении определенного количества щелочи, и равный отношению изменения массы первого и последующего измерения к изменению количества щелочи в граничных точках измерения.

Согласно полученным данным (рис. 3, б), рациональное количество щелочи для каждого вида сырья находится в точке перегиба графика коэффициента изменения активности, и колеблется от 10 до 30 % в зависимости от вида сырья.

Также определена зависимость количества прореагировавшего вещества от содержания щелочи NaOH (рис. 3, а). Для выбора оптимального количества щелочи вводится понятие коэффициента изменения активности ($K_{ИА}$), показывающего прирост

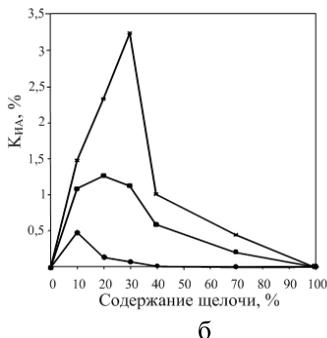
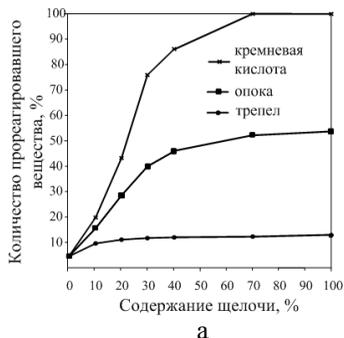


Рисунок 3 – Зависимости количества прореагировавшего вещества (а) и коэффициента изменения активности (б) от содержания щелочи

Главной характеристикой модифицирующего раствора является силикатный модуль. Для достижения требуемого значения силикатного модуля (не менее 1,5) установлены оптимальные соотношения кремнеземного компонента и щелочи в зависимости от активности сырья (рис. 4).

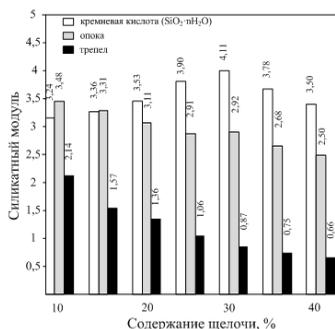


Рисунок 4 – Зависимости силикатного модуля растворов полисиликатов натрия от содержания щелочи

уменьшением количества аморфного кремнезема отношение $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ уменьшается в связи с уменьшением в образующемся растворе количества молекул SiO_2 при постоянном количестве Na_2O (согласно разработанному методу количество и концентрация раствора NaOH постоянны). Максимальные значения силикатного модуля для исследуемых материалов наблюдались при различных количествах содержания щелочи: гидроксида кремния – 4,11 при 30 % щелочи; опока – 3,48 при 10 %, трепел – 2,14 при 10 % щелочи.

Для высокоактивного кремнеземного сырья рациональное количество щелочи составляет 20–30 %, для активного (опока, диатомит, трепел) 10–20 %, для малоактивного (каолин, перлит, вспученный перлит, обсидиан, монтмориллонит, зола-уноса и др.) менее 10 %.

Для повышения силикатного модуля и объема синтезируемых растворимых полисиликатов при использовании сырья различной генетической принадлежности установлены оптимальные дисперсность частиц кремнеземного материала и концентрация раствора щелочи. Подготовка кремнеземного сырья для получения активного компонента должна включать предварительное измельчение в мельницах различного типа до крупности не более 1,25, но не менее 0,014 мм (табл. 1).

Рациональным является такое соотношение между кремнеземным компонентом и щелочью в составе ядра, при котором достигается максимальное значение силикатного модуля с нижней границей равной 1,5. Силикатный модуль образующихся полисиликатов напрямую зависит от коэффициента активности кремнеземного сырья, который, в свою очередь, зависит от содержания аморфного кремнезема. То есть с

Таблица 1 – Растворимость в щелочной среде опоки (респ. Мордовия)

Фракция, мм	< 1,25	0,63–1,25	0,5–0,63	0,315–0,5	0,14–0,315	< 0,14	< 0,06	< 0,014
Процент растворенного вещества	37	42,5	41,8	47,5	41,1	52,2	56,3	50,2

В зависимости от выбранного метода производства активного компонента: интенсивное смешивание, гранулирование или экструдирование, раствор щелочи вводится либо до процедуры экструдирования, либо в процессе смешивания, либо орошением при гранулировании.

Важность разработки фундаментальных основ модифицирования композиционных материалов, отвечающих современным требованиям и мировому уровню, обусловлена возрастающими объемами строительства, в том числе на территории Белгородской области. Согласно данным Территориального органа Федеральной службы государственной статистики по Белгородской области (<http://belg.gks.ru>) (по данным на 01.01.2014) количество предприятий и организаций строительной отрасли занимает третье место после предприятий оптовой торговли и предприятий, занимающихся операциями с недвижимым имуществом, арендой и предоставлением услуг. К началу 2014 года оно составило 4037. При этом количество предприятий, занимающихся производством прочих неметаллических минеральных продуктов, к которым относятся строительные материалы, с 2006 года выросло почти в 2 раза и составило по данным на 01.01.2014 – 408. Также наблюдается постоянный рост объема работ, выполненных по виду деятельности «строительство». За 2014 год он составил 62884,6 млн. руб. За январь 2015 года прирост составил 17,4 % к соответствующему месяцу предыдущего года.

Полученные результаты в области изучения химического, минералогического состава кремнеземного сырья различного генетического типа и установления зависимостей «состав – реакционная способность – условия использования» позволяют прогнозировать степень эффективности использования кремнеземного сырья для эпикристаллизационного модифицирования строительных композитов.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Белгородской области в рамках проекта №14-41-08024 «р_офи_м»; с использованием оборудования ЦВТ БГТУ им. В.Г. Шухова.

Список литературы:

1. Королев Е.В. Нанотехнология в строительном материаловедении. Анализ состояния и достижений. Пути развития // Строительные материалы. 2014. № 11. С. 47–79.
2. Нетрадиционное глинистое сырье как компонент неорганических дисперсных систем / А.А. Володченко, Л.Х. Загороднюк, Е.О. Прасолова, С. Чхин // Вестник МГСУ. 2014. № 9. С. 67–75.
3. Некоторые аспекты применения наноразмерных модификаторов с учетом их свойств / В.В. Нелюбова, А.Б. Бухало, Т.А. Анищенко, В.В. Кривецкий // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2009. № 4. С. 47–50.
4. К вопросу об использовании вулканического сырья Камчатки в качестве минеральной добавки / П.В. Трунов, Н.И. Алфимова, В.С. Лесовик, В.В. Потапов, Е.Е. Шадский // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2014. № 4. С. 84–89.
5. Последовательность процессов формирования цементно-песчаной матрицы бетона при использовании гранулированного наноструктурирующего заполнителя / В.В. Строкова, И.В. Жерновский, А.В. Максаков, Ю.Н. Огурцова, Л.Н. Соловьева // Современные проблемы науки и образования. 2012. № 6; URL: <http://www.science-education.ru/106-7874> (дата обращения: 24.12.2012).