

А.Ф. КОСАЧ и др. Влияние использования наноразмерных цементно-кремнезёмистых систем...

УДК 691.327.33

КОСАЧ Анатолий Федорович, доктор техн. наук, проф. каф. «Строительство», Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Югорский государственный университет»; ул. Чехова, 16, г. Ханты-Мансийск, ХМАО-Югра, Тюменская область, 628012, Российская Федерация, e-mail: A_Kosach@ugrasu.ru;

ДАНИЛОВ Сергей Валерьевич, аспирант, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Югорский государственный университет»; ул. Чехова, 16, г. Ханты-Мансийск, ХМАО-Югра, Тюменская область, 628012, Российская Федерация, e-mail: Danilov_SV@mail.ru;

ГУТАРЕВА Наталья Анатольевна, аспирант, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Югорский государственный университет»; ул. Чехова, 16, г. Ханты-Мансийск, ХМАО-Югра, 628012, Тюменская область, Российская Федерация, e-mail: GutarevaNA@ugrasu.ru;

КОРОТАЕВ Максим Александрович, главный инженер, ЗАО «Нижевартовскстройдеталь»; ул. Индустриальная, 36 Г, г. Нижневартовск, ХМАО-Югра, Тюменская область, Российская Федерация, e-mail: KorotaevMA@yandex.ru.

ВЛИЯНИЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЦЕМЕНТО-КРЕМНЕЗЁМИСТЫХ СИСТЕМ НА ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

Работа заключается в создании научных основ в формировании структуры цементного камня, разработке оптимальных составов и технологии получения строительных материалов на основе высокодисперсных (< 100 нм) отходов от производства чистого кварца, что обеспечивает значительное заполнение пор, образование новых центров кристаллизации, выступающих в качестве дополнительного армирования продуктов гидратации цемента и увеличение физико-механических характеристик.

Ключевые слова: активация, высокодисперсные материалы, коагуляция, процессы структурообразования, наноразмерные частицы, мельница непрерывного действия роторного типа.

Введение

Состояние строительной отрасли Ханты-Мансийского автономного округа – Югры характеризуется увеличением объемов строительства в связи с реализацией проектов в сфере нефтегазодобычи и развитием инфраструктуры региона. Одной из наиболее перспективных технологий возведения зданий на сегодняшний день является монолитное строительство с применением мелкозернистых бетонов на основе композиционных вяжущих. Эффективность монолитного строительства обусловлена укороченными сроками возведения объектов, снижением затрат на доставку материалов, меньшей материалоемкостью строительства, большей конструкционной надежностью зданий, их приемлемой себестоимостью и улучшенными эксплуатационными характеристиками [1].

Одним из первоочередных объектов для геологического изучения и освоения в ХМАО в настоящее время является кварцевое сырье. Проектом ОАО «Полярный кварц» намечается создание в ХМАО-Югре комплекса, включающего в себя горную часть для разработки месторождений высокочистого кварца и промышленный комплекс по производству особо чистого кварцевого концентрата. Производственный комплекс будет располагаться в трех населенных пунктах:

- горнодобывающая часть предприятия – рядом с поселком Усть-Пуйва Березовского района, включая линию дробления и оптической сортировки;
- склады-накопители и административно-хозяйственные помещения – в селе Саранпауль Березовского района;
- обогатительная часть предприятия – в г. Нягань Октябрьского района.

Кварцевые отходы (отходы магнитного обогащения, отходы классификации пудры) являются побочным продуктом технологического процесса обработки кварцевого сырья и от производства чистого кварцевого концентрата составляют около 30%. Одним из актуальных решений использования невостребованной продукции «Полярного кварца»

(идёт в отвалы) является получение прочных мелкозернистых бетонов на основе высокодисперсных отходов от производства чистого кварца (микрокремнезёма). Уникальным свойством данных отходов является высокое значение полной свободной поверхности энергии. Особенности строения частиц микрокремнезёма и избыток свободной поверхности энергии обуславливают его высокую химическую активность.

Среди многочисленных способов активации компонентов бетона и бетонной смеси наибольший интерес для строительной индустрии представляет гидродинамическая активация, которая неразрывно связана с использованием высокодисперсных систем и обеспечивает возникновение кавитационного эффекта в виде ультразвуковых акустических колебаний в жидкой среде, состоящей из продуктов гидратации и негидратированных зерен клинкера.

Сами физико-химические процессы образования продуктов гидратации – это типичные формы нанотехнологических процессов, т.к. они протекают на атомно-молекулярном уровне. Технология «сверху вниз» основана на уменьшении размеров физических тел или структурных объектов механическим или другим способом до микроскопических размеров. Технология «снизу-вверх» или механосинтез заключается в сборке создаваемой конструкции непосредственно из продуктов гидратации, состоящих из элементарных структурных элементов-атомов, молекул, структурных фрагментов биологических клеток и т.п. [2].

В настоящее время исследуется использование тонкомолотых наполнителей и наночастиц измельченных отходов от производства чистого кварца для обеспечения высокой плотности и прочности наноструктурированного бетона, а именно технология «сверху вниз». Физическая модель такого бетона представлена на рис. 1. Применение наночастиц в количестве всего 2–3% от общей массы бетона значительно улучшает прочностные характеристики, повышает общую плотность цементного камня и, конечно, способствует улучшению всех свойств бетона.

Весь процесс структурообразования цементного камня в бетоне можно условно разделить на два основных периода. В каждом периоде, в свою очередь, можно выделить две стадии: первый период – подготовительная стадия и стадия образования структурированной системы (коагуляционной структуры); второй период – стадия образования кристаллического каркаса и его развития (прорастания) и стадия длительного нарастания прочности структуры. При твердении бетона про-

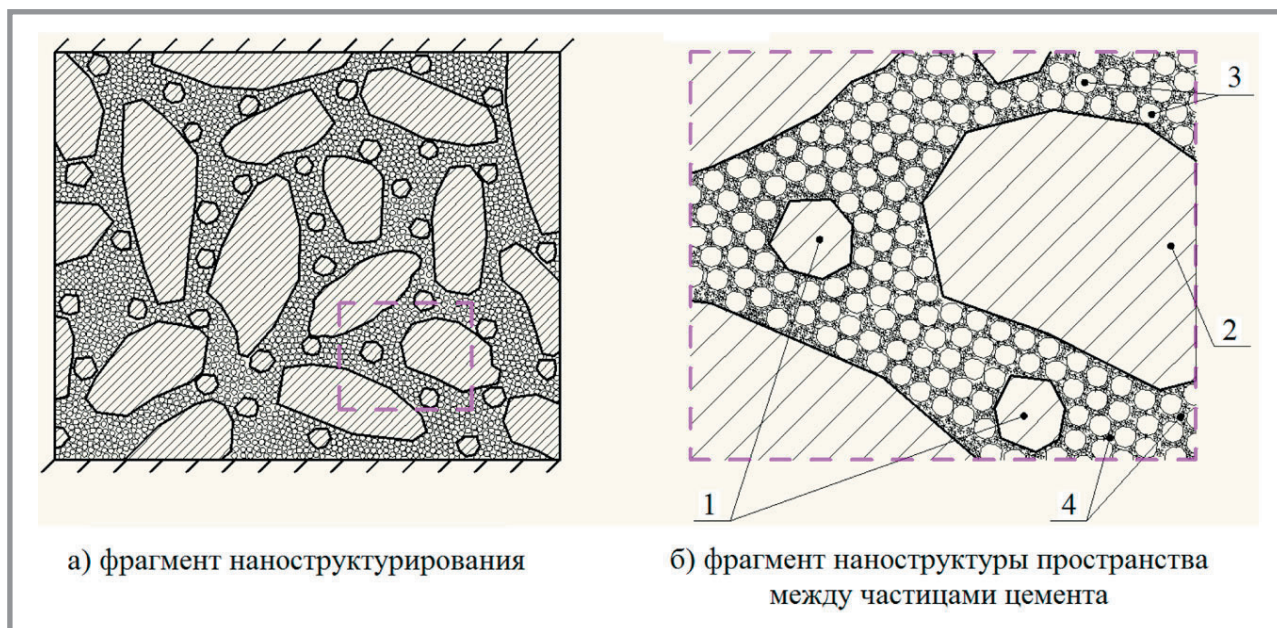


Рис. 1. Наноструктурирование мелкозернистого бетона:

1 – частицы цемента; 2 – частицы песка; 3 – тонкомолотые частицы отходов от производства чистого кварца (500 – 1000 нм); 4 – активированные частицы отходов от производства чистого кварца (< 100 нм)

исходит дисперсное взаимодействие коллоидных частиц, от которого зависит, в том числе, плотность структуры и характеристика бетонов после завершения гидратации вяжущих. В свою очередь, силы дисперсионного взаимодействия имеют статическую природу, зависят от дисперсности и поверхностной активности частиц, а напряженность поля при таком взаимодействии в среднем составляет 10 В/м. При этом происходят гигантские резонансные усиления вблизи поверхности частиц.

Основными физическими контактами коагуляционной структуры цементного геля являются: большая доля приповерхностных атомов; ненасыщенность атомных связей у поверхности; поверхностные эффекты механических свойств; тонкие физические эффекты взаимодействия электронов со свободной поверхностью.

Благодаря вышеуказанным процессам происходит облегченность миграции атомов, наблюдаются более выраженные силы притяжения между атомами, что приводит к склонности самоорганизации кластерных структур (рис. 2). Следовательно, устойчивость физического состояния начальной коагуляционной структуры цементного геля обуславливается взаимодействием составляющих его частиц [3, 4].

А.Ф. КОСАЧ и др. Влияние использования наноразмерных цементно-кремнезёмистых систем...

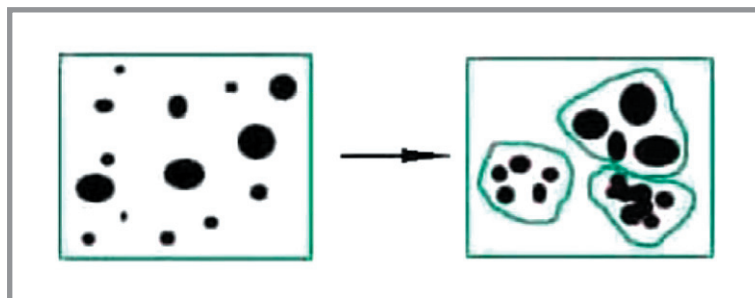


Рис. 2. Склонность к самоорганизации кластерных структур в результате физических контактов коагуляционной структуры цементного геля

Кристаллизационно-конденсационные структуры представляют собой контакты прямого срастания кристаллов соответствующих гидратов (рис. 3). Эти принципиально новые виды связей придают структуре качественно новые механические свойства. В отличие от коагуляционной, рассматриваемые структуры под влиянием напряжений деформируются и разрушаются необратимо, самопроизвольно не восстанавливаются. Поэтому механические воздействия (например, вибрирование) на этой стадии с целью совершенствования структуры не только бесполезны, но и вредны.

Кристаллизационные контакты, образуя своеобразный жесткий каркас, способствуют резкому увеличению прочности материала; вязкопластичное деформирование переходит в упруго хрупкое разруше-

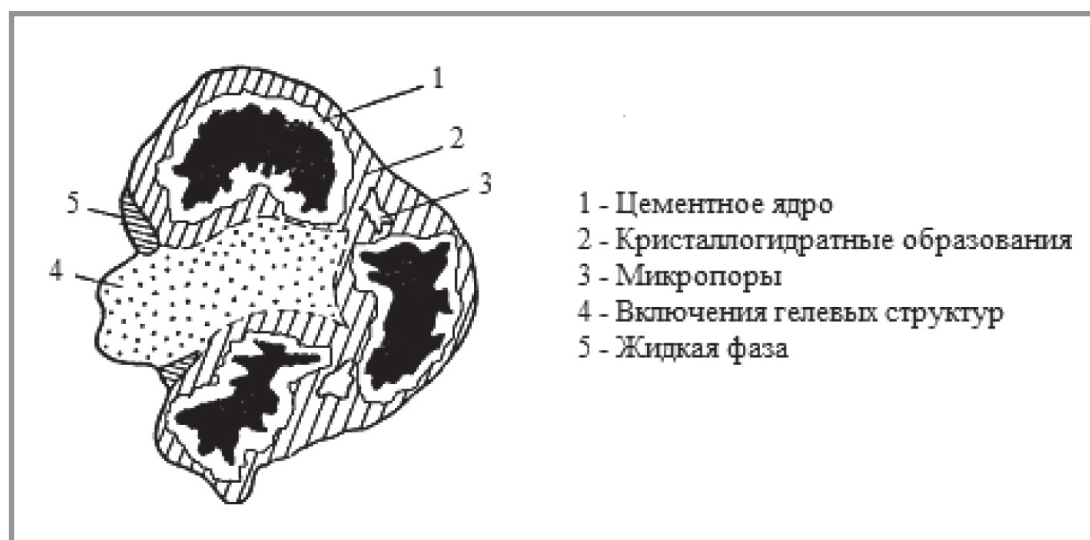


Рис. 3. Фрагмент кристаллизационно-коагуляционной структуры камня

ние. Повышению прочности способствует рост числа контактов прямого срастания, увеличение объёмной концентрации новообразований и плотности геля в пространстве между частицами цемента.

Основная часть

Получение высококонцентрированных вяжущих смесей возможно двумя способами – с помощью сухого помола и мокрого измельчения. При сухой активации используется оборудование, в котором зачастую происходит нагрев не только мелющих тел, но и самого измельчаемого материала, что негативно сказывается на работе помольного агрегата, связанной с повышенным расходом энергии. Следует учесть, что при данном способе осуществляется только механическая активация смеси. Мокрая активация цемента наоборот более экономична. По результатам многочисленных исследований в результате мокрой активации в зоне между мелющими телами одновременно образуются микроскопические пузырьки воздуха, которые, перемещаясь с большой скоростью, схлопываются за пределами мелющих тел, образуя ультразвуковые акустические колебания, которые окончательно диспергируют обрабатываемый продукт и быстрее достигается требуемая оптимальная дисперсность смеси [4].

Активация смеси в жидкой среде приводит к увеличению дисперсности веществ и сдвигает гранулометрический состав сырьевых компонентов в область мелких фракций, вплоть до образования коллоидных частиц. При этом агломерация частиц наблюдается при значительно более высокой дисперсности частиц, чем при измельчении сырьевых компонентов в сухом состоянии. В процессе активации веществ в жидкой среде образуются активированные наноструктуры, так как интенсивное гидродинамическое воздействие образует ультразвуковые колебания, что приводит к изменениям в тонкой структуре вещества: нарушаются параметры кристаллической решетки, увеличивается дефектность кристаллов, наблюдаются фазовые переходы. Рост дисперсности и структурные изменения сырьевых материалов, подвергнутых гидродинамической обработке, приводят к повышению их реакционной способности [5].

Изменения структуры веществ при гидродинамической активации, фазовые переходы и деформация кристаллических решеток ведут к образованию активированных наноструктур, способствующих увеличе-

нию общей активности обрабатываемого материала и, в последующем, формированию заданной структуры в процессе обжига [6].

В связи с этим в данной работе рассматривалось влияние наноразмерных цементно-кремнезёмистых систем на прочностные характеристики цементного камня. Активация цемента осуществлялась по сухому и мокрому способу в мельнице непрерывного действия роторного типа («Вьюга – 3») (рис. 4). В используемой установке при сухом способе осуществляется только механическая активация, а при мокром способе, соответственно, механическая и акустическая активация цемента.

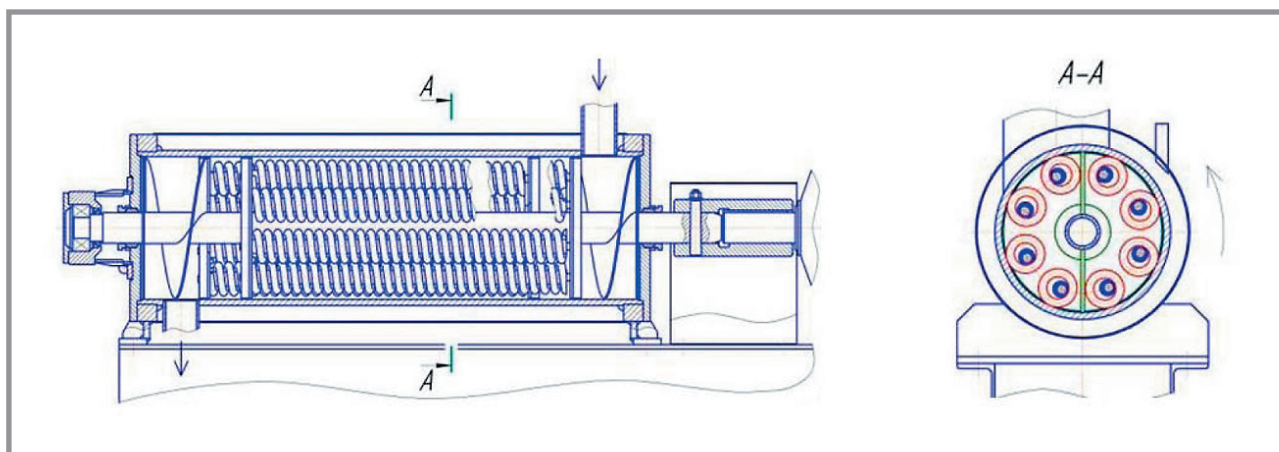


Рис. 4. Мельница непрерывного действия роторного типа «Вьюга–3». Расположение мелющих тел

В работе применялись следующие материалы:

1. Вяжущее вещество – портландцемент ПЦ400 Д20 производства Изкитимского цементного завода (г. Новосибирск).

2. Вода водопроводная.

3. Отходы от производства чистого кварца (500–1000 нм).

Полученную однородную смесь цемента с отходами от производства чистого кварца в процентном соотношении от 100:0 до 70:30 подвергали тонкому помолу в мельнице непрерывного действия роторного типа. Весовое распределение размера смеси частиц цемента с отходами от производства чистого кварца определялось до активации и после активации (сухая и мокрая) при помощи лазерного анализатора частиц «MicroSizer 201». Полученные результаты приведены на рис. 5. При сухом методе средний размер частиц компонентов ориентировочно составляет от 3 нм, при мокром – от 0,5 нм и более.

А.Ф. КОСАЧ и др. Влияние использования наноразмерных цементно-кремнезёмистых систем...

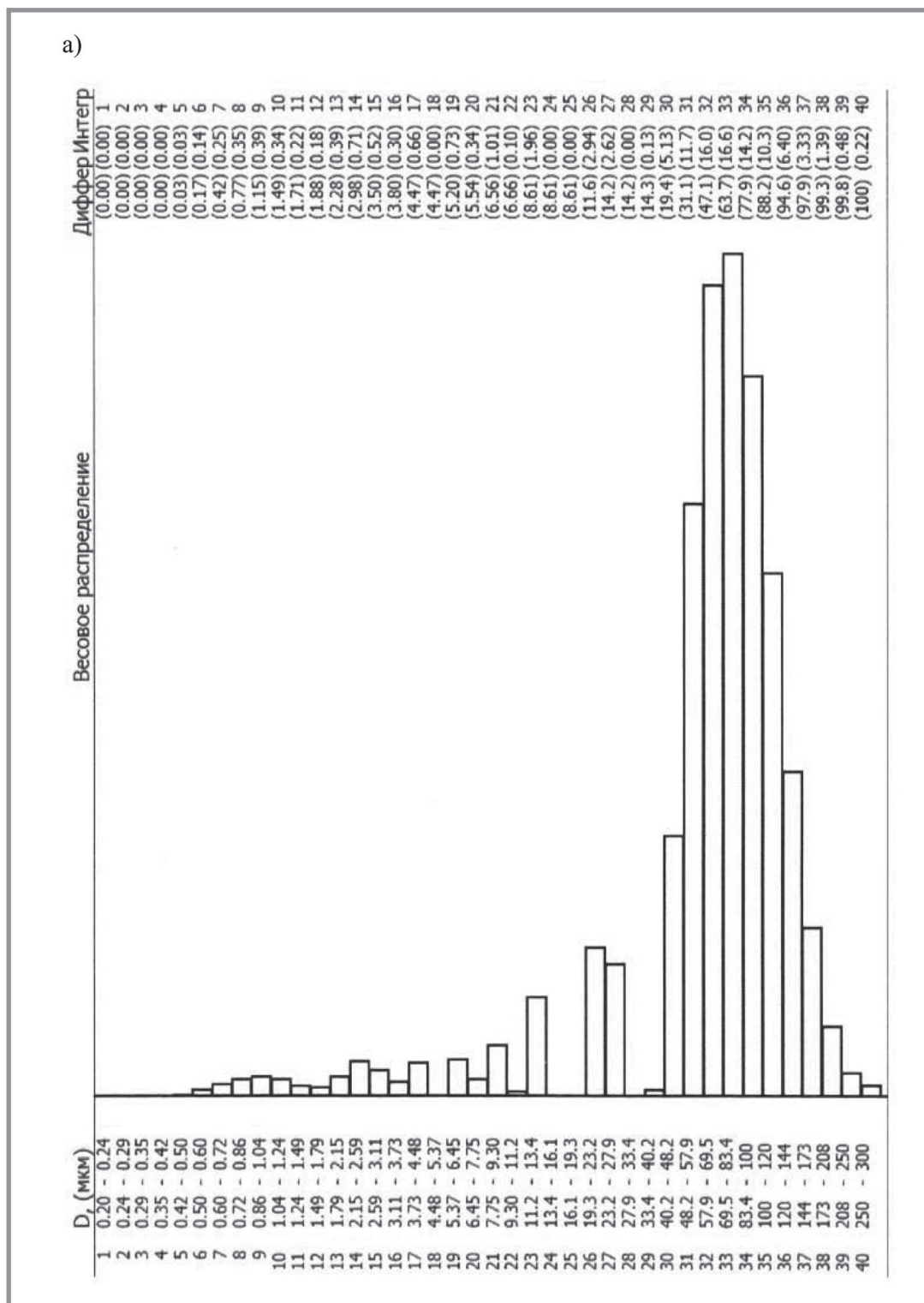


Рис. 5. Весовое распределение размера частиц отходов от производства чистого кварца: а) без активации; б) при сухой активации; в) при мокрой активации

А.Ф. КОСАЧ и др. Влияние использования наноразмерных цементно-кремнезёмистых систем...

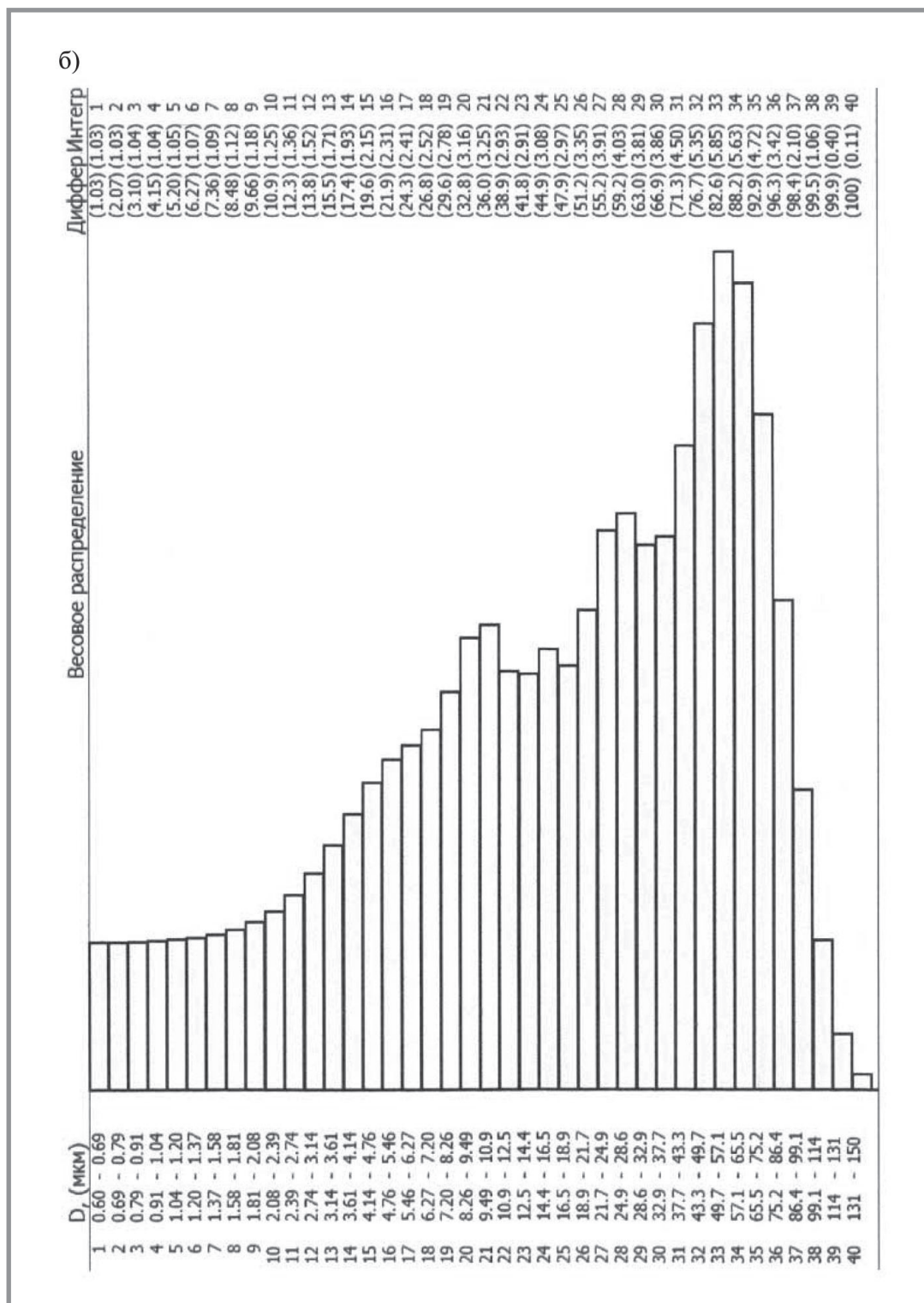


Рис. 5 (продолжение). Весовое распределение размера частиц отходов от производства чистого кварца: а) без активации; б) при сухой активации; в) при мокрой активации

А.Ф. КОСАЧ и др. Влияние использования наноразмерных цементно-кремнезёмистых систем...

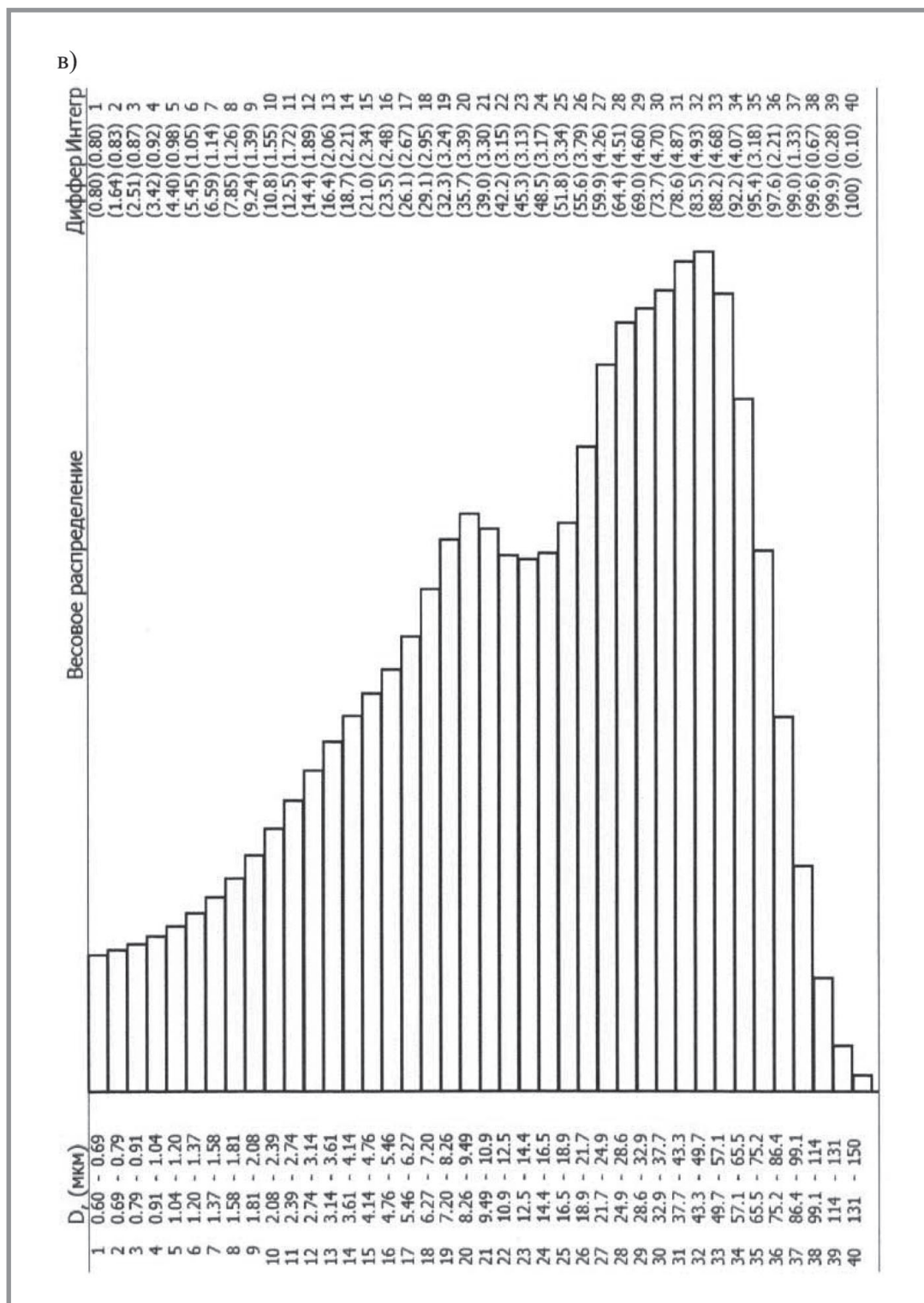


Рис. 5 (продолжение). Весовое распределение размера частиц отходов от производства чистого кварца: а) без активации; б) при сухой активации; в) при мокрой активации

Для данного эксперимента были разработаны две технологии приготовления цементного теста по сухому и мокрому способу (рис. 6). Особенность использования мокрого метода активации заключается в добавлении воды в сам смеситель, где происходит первоначальное перемешивание компонентов – цемента и кварца, после чего смесь поступает в роторную установку «Вьюга-3». Далее полученная пульпа подавалась в лабораторный смеситель, и аналогично сухой активации формовались соответствующие образцы из ЦК-смеси нормальной густоты.

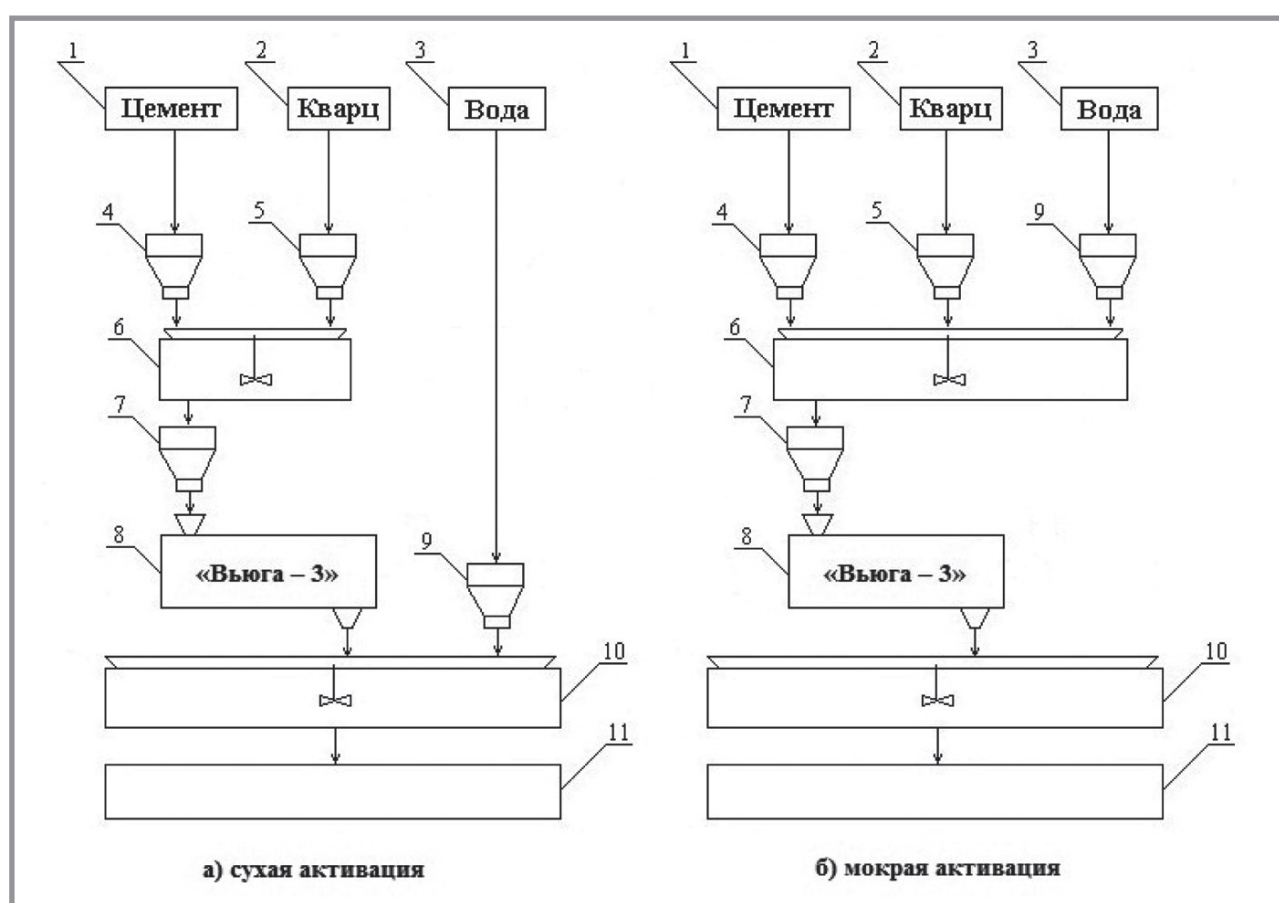


Рис. 6. Технологическая схема приготовления цементного теста с использованием отходов от производства чистого кварца:

а) при сухой активации; б) при мокрой активации: 1 – накопительный бункер для цемента; 2 – накопительный бункер для отходов от производства чистого кварца; 3 – емкость для воды; 4 – дозатор цемента; 5 – дозатор отходов кварца; 6 – смеситель для перемешивания компонентов; 7 – дозатор активированной цементно-кварцевой смеси; 8 – центробежная дисковая установка/мельница непрерывного действия роторного типа «Вьюга – 3»; 9 – дозатор воды; 10 – лабораторный смеситель принудительного действия (с вертикальным ротором); 11 – форма для заливки готовой смеси

А.Ф. КОСАЧ и др. Влияние использования наноразмерных цементно-кремнезёмистых систем...

Из полученной цементно-кварцевой смеси (далее ЦК-смеси) нормальной густоты формовались образцы кубов размером 2х2х2 см в количестве 6 штук. Физико-механические показатели определялись в лаборатории завода «Нишневартовскстройдеталь» в возрасте 28 суток, при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$ и относительной влажности 70–80% согласно требованиям ГОСТа (см. табл.). При обработке результатов наименьшее и наибольшее значения не учитывались. Значения считались недействительными, если разброс между ними был более 15%.

Таблица

Прочность образцов-кубиков 2х2х2 см при твердении цемента 28 суток

Технологический способ активации смеси	Составы смеси (соотношение цемент: кварц, %)	Размеры, см	Объем, см ³	Масса, г	Плотность, кг/м ³	Прочность при сжатии R _{сж} , МПа	
						14 суток	28 суток
Контрольные образцы	100:0	2,03х2,25х2,16	9,87	20,87	2,11	28,5	42,3
Без активации	90:10	2,03х2,22х2,26	10,18	21,34	2,10	30,4	43,4
	80:20	2,07х2,24х2,17	10,06	22,48	2,23	26,7	41,1
	70:30	2,03х2,17х2,23	9,82	21,68	2,21	25,6	38,1
Среднее значение					2,18	27,6	40,9
Сухой способ активации	90:10	2,01х2,23х2,19	9,82	21,78	2,22	32,8	46,9
	80:20	2,04х2,23х2,17	9,87	22,08	2,24	39,3	56,2
	70:30	2,01х2,18х2,23	9,77	21,65	2,22	20,1	40,9
Среднее значение					2,23	30,7	48,0
Мокрый способ активации	90:10	2,04х2,25х2,20	10,10	22,34	2,21	36,1	55,5
	80:20	2,03х2,19х2,23	9,91	21,81	2,20	46,3	66,9
	70:30	2,02х2,23х2,19	9,87	21,72	2,20	42,9	63,2
Среднее значение					2,20	41,8	61,9

Заключение

Полученные результаты показывают, что при использовании до 10% неактивированных отходов от производства чистого кварца прочностные характеристики цементного камня значительно не меняются, при соотношении более 10% прочность снижается. При сухой активации ЦК-смеси наиболее эффективно использовать соотношение компонентов 80:20, при этом прочностные характеристики цементного камня через 28 суток увеличиваются в 1,33 раза (на 33%). В результате мокрой активации при аналогичном соотношении компонентов 80:20 и времени выдержки прочность образцов по сравнению с прочностью контрольных образцов увеличивается в 1,58 раз (на 58%).

Таким образом, использование отходов от производства чистого кварца с применением разработанных технологий позволяет улучшить структуру за счет заполнения межзерновой пустотности между негидратированными зернами цемента, тем самым улучшая физико-механические характеристики цементного камня.

Уважаемые коллеги!

При использовании материала данной статьи просим делать библиографическую ссылку на неё:

Косач А.Ф., Данилов С.В., Гутарева Н.А., Коротаев М.А. Влияние использования наноразмерных цементно-кремнезёмистых систем на прочностные характеристики цементного камня // Нанотехнологии в строительстве. 2014. – Том 6, № 3. – С. 42–57. URL: http://nanobuild.ru/ru_RU/ (дата обращения: __ __ __ __ __).

Kosach A.F., Danilov S.V., Gutareva N.A., Korotaev M.A. Influence of the use of nanoscale siliceous cement system on the strength properties of cement stone. Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2014, Vol. 6, no. 3, pp. 42–57. Available at: http://nanobuild.ru/en_EN/ (Accessed __ __ __ __ __). (In Russian).

Библиографический список:

1. *Гринев А.П.* Мелкозернистые бетоны для монолитного строительства на основе сырья Ханты-Мансийского автономного округа: диссертация кандидата технических наук. – г. Белгород. – 2011. – 164 с.
2. *Лесовик В.С.* О развитии научного направления «Наносистемы в строительном материаловедении» // *Строительные материалы.* – 2006. – № 28. – 18–20 с.
3. *Косач А.Ф., Кузнецова И.Н., Данилов С.В., Гутарева Н.А.* Технология и производство ячеистых бетонов на основе отходов кварца // *Научный рецензируемый журнал «Вестник СибАДИ».* – Омск, 2013. – № 3 (31). – 82–87 с.
4. *Косач А.Ф., Данилов С.В.* Эффективность сухого и мокрого методов активации с применением отходов от производства чистого кварца // *матер. Международного конгресса.* – Омск: СибАДИ, 2013. – Кн. 2. – 60 с.
5. *Ахвердов И.Н.* Основы физики бетона // *Учебник для вузов* – М.: Стройиздат, 1981. – 464 с.
6. *Плотников В.В., Кривобородов Ю.Р.* Влияние активированных наноструктур на синтез и качество клинкеров // *матер. Международной научно-практической конференции.* – Брянск: БГИТА, 2009. – 122–128 с.
7. *Гусев Б.В.* Проблемы создания наноматериалов и развития нанотехнологии в строительстве // *Нанотехнологии в строительстве.* – 2009. – Т. 1, № 2. http://nanobuild.ru/ru_RU.
8. *Шмитько Е.И., Крылова А.В., Шаталова В.В.* Химия цемента и вяжущих веществ // *Проспект Науки.* – Санкт-Петербург, 2006. – 206 с.
9. *Лилипин А.Б., Коренюгина Н.В., Векслер М.В.* Селективная дезинтеграторная активация портландцемента (СДАП) // *Строительные материалы.* – 2007. – № 6.

УДК 691.327.33

KOSACH Anatoliy Fyodorovich, Doctor of Engineering, professor of building department, State Educational Institution of Higher Professional Education «Yugra State University»; 16, Chekhova str., Khanty-Mansiysk, Khanty-Mansiysk autonomous okrug, Yugra, Tyumen region, 628012, Russian Federation, e-mail: A_Kosach@ugrasu.ru;

DANILOV Sergey Valeryevich, postgraduate student, State Educational Institution of Higher Professional Education «Yugra State University»; 16, Chekhova str., Khanty-Mansiysk, Khanty-Mansiysk autonomous okrug, Yugra, Tyumen region, 628012, Russian Federation, e-mail: Danilov_SV@mail.ru;

GUTAREVA Natalya Anatolyevna, postgraduate student, State Educational Institution of Higher Professional Education «Yugra State University», 16, Chekhova str., Khanty-Mansiysk, Khanty-Mansiysk autonomous okrug, Yugra, Tyumen region, 628012, Russian Federation, e-mail: GutarevaNA@ugrasu.ru;

KOROTAEV Maksim Aleksandrovich, chief engineer, close corporation «Nizhnevartovskstroydetal»; 36G, Industrialnaya str., Khanty-Mansiysk autonomous okrug, Yugra, Nizhnevartovsk, Tyumen region, 628012, Russian Federation, e-mail: KorotaevMA@yandex.ru

INFLUENCE OF THE USE OF NANOSCALE SILICEOUS CEMENT SYSTEM ON THE STRENGTH PROPERTIES OF CEMENT STONE

The article is devoted to creation of scientific basis for cement stone structure formation, development of optimal compositions and technology for manufacturing building materials based on the waste of fine-grained pure quartz production. This technology provides significant pore filling, formation of new crystallization centers which act as an additional reinforcement of cement hydration products, and increase of physical and mechanical properties.

Key words: activation, fine-grained materials, coagulation, structure formation processes, nano-sized particles, continuous rotary miller.

References:

1. *Grinev A.P.* Fine concrete for monolithic construction on the basis of raw materials. Ph.D. thesis. Belgorod. 2011. (In Russian)
2. *Lesovik V.S.* About development of scientific investigations «Nanosystems in building material science». Building materials, 2006. № 28. pp. 18–20. (In Russian)
3. *Kosach A.F., Kuznetsova I.N., Danilov S.V., Gutareva N.A.* Technology and production of cellular concrete based on quartz waste. Vestnik SibADI. Omsk, 2013. № 3 (31). PP. 82–87. (In Russian)
4. *Kosach A.F., Danilov S.V.* Effectiveness of the dry and wet methods of using activated waste from the production of pure quartz. Proceedings of the International Congress. Omsk: SibADI, 2013. Volume 2. 60 p. (In Russian)
5. *Akhverdov I.N.* The fundamentals of concrete foundations physics. Textbook for high schools. Stroyizdat, 1981. 464 p. (In Russian)
6. *Plotnikov V.V., Krivoborodov Y.R.* Influence of activated nanostructures synthesis and quality of clinkers. Materials of the International scientifically-practical conference. Bryansk: BGITA, 2009. 122-128 pp. (In Russian)
7. *Gusev B.V.* Problems of nanomaterials and nanotechnology development in construction // Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2009, Vol. 1, № 2. http://nanobuild.ru/en_EN (In Russian)
8. *Shmitko E.I., Krylova A.V., Shatalova V.V.* Chemistry of cement and binders. Prospekt Nauki. St. Petersburg, 2006. 206p. (In Russian)
9. *Lilipin A.B., Korenyugina N.V., Veksler M.V.* Disintegrator selective activation of Portland cement (SDAP). Building materials. 2007. № 6. (In Russian)

Dear colleagues!**The reference to this paper has the following citation format:**

Kosach A.F., Danilov S.V., Gutareva N.A., Korotaev M.A. Influence of the use of nanoscale siliceous cement system on the strength properties of cement stone. Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2014, Vol. 6, no. 3, pp. 42–57. Available at: http://nanobuild.ru/en_EN/ (Accessed ____ ____). (In Russian).