ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Научная статья
УДК 691.33
https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-2-83-88

CC BY 4.0

Цементный камень на кварцезолоцементном вяжущем

Анатолий Федорович Косач[1], **Ирина Николаевна Кузнецова**[2*], **Марина Алексеевна Ращупкина**[1], **Геннадий Алексеевич Педун**[1]

[1] Сибирский государственный автомобильно-дорожный университет, Омск, Россия
[2] Югорский государственный университет, Ханты-Мансийск, Россия

* Автор, ответственный за переписку: e-mail: inkuznetsova-gsh@mail.ru

АННОТАЦИЯ: Введение. Одним из перспективных направлений в формировании структуры бетона на минеральном вяжущем с заданными эксплуатационными свойствами является ведение в состав вяжущего ультрадисперсных наполнителей (наномодификаторов). В качестве наномодификаторов использовали активированные отходы кварца и золы гидроудаления. Присутствие наноразмерных частиц в вяжущем может существенным образом изменить процессы гидратации и твердения бетонной смеси. **Методы и материалы.** В качестве материалов для цементного камня на кварцезолоцементном вяжущем использовали кварцевые отходы от производства особо чистого кварцевого концентрата как усилителя пуццолановой активности к золам гидроудаления, золы гидроудаления Омской ТЭЦ-5, цемент. Наномодификатор получали при механической, механогидравлической (H_2O) и механогидрохимической (H_2O + добавка Мегалит С-3МЛ) активациях. Активация кварцезоловой смеси проводилась в мельнице непрерывного действия роторного типа. При механическом способе осуществляется только механическая активация, при механогидравлическом способе механическая, гидравлическая, турбулентная и акустическая активации, а при мехногидрохимическом способе – все способы гидравлической активации, и химическая. **Результаты и обсуждения.** В статье исследован цементный камень на кварцезолоцементном вяжущем (активированные кварцевые отходы и золы гидроудаления Омских ТЭЦ-5, цемент). Рассмотрены технологии активации кварцезоловой смеси путем увеличения удельной поверхности дисперсной фазы для производства кварцезолоцементного вяжущего различного назначения. Полученные результаты весового распределения частиц зол гидроудаления и кварца до и после активации показывают, что средний размер диаметра частиц составляет от 25 до 1,5 мкм (наноразмерных частиц) при удельной поверхности от 967 до 7729 см^2/г. **Заключение.** Применение наноразмерных частиц в кварцезоловой смеси позволяет увеличить прочностные характеристики цементного камня от 23 до 59%. Использование кварцевых отходов от производства особо чистого кварцевого концентрата и зол гидроудаления Омской ТЭЦ-5 с применением предложенных технологий их активации позволит улучшить структуру цементного камня на кварцезолоцементном вяжущем за счет повышения плотности упаковки и химической активности наноразмерных частиц в процессах фазообразования гидратных соединений, что снизит межзерновую пустотность между непрогидратированными зернами цемента и улучшит физико-механические характеристики цементного камня. Использование активированных кварцевых отходов с повышенной удельной поверхностной энергией как высокореакционного пуццолана способствует получению более прочного и долговечного цементного камня.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: кварц, золы гидроудаления, кварцезолоцементное вяжущее, цементный камень, наночастица, наномодификатор, наполнитель.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Косач А.Ф., Кузнецова И.Н., Ращупкина М.А., Педун Г.А. Цементный камень на кварцезолоцементном вяжущем // Нанотехнологии в строительстве. 2022. Т. 14, № 2. С. 83–88. https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-2-83-88.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных направлений в формировании структуры бетона на минеральном вяжущем с заданными эксплуатационными свойствами является ведение в состав вяжущего ультрадисперсных наполнителей (наномодификаторов). Эффект от введения наноразмерных частиц в бетон выражается в том, что в системе появляется не только дополнительная граница раздела фаз, но и носитель квантово-механических проявлений [1, 2, 3].

В области наноразмерного масштаба частицы имеют качественные эффекты, определяемые зависимостью химических и физических свойств от соотношения числа атомов в приповерхностных и внутренних объемах частиц. Такие частицы и их

© Косач А.Ф., Кузнецова И.Н., Ращупкина М.А., Педун Г.А., 2022

ансамбли приобретают иную физико-химическую и механохимическую активность, в силу чего могут принципиальным образом изменять процессы синтеза структурообразования и менять термодинамическую и энергетическую обстановку в дисперсной системе, какой является структура цементного камня на кварцезолоцементном вяжущем [2, 3, 4].

Искусственная нанотехнология создает наносистемы, как «сверху-вниз» так и «снизу-вверх». Уже сейчас известны явления самоорганизации наноструктурированных объектов, в которых участвуют процессы самоорганизации веществ на атомно-молекулярном уровне, позволяющие создать уникальные объекты без внешнего влияния [5].

Продукты гидратации цемента в виде мельчайших частиц – субмикрокристаллов – с размерами меньше 0,1 мкм создают в прослойках между гидратированными зернами цемента коллоидную систему – тоберморитовый гель. Между частицами возникают коагуляционные контакты, что и приводит к образованию коагуляционной структуры. Особенностью этих контактов является обязательное наличие между частицами тонкой устойчивой прослойки плёночной воды (дисперсионной среды) [6, 7].

В результате физических контактов коагуляционной структуры цементного геля происходит облегченность миграции атомов, наблюдаются более выраженные силы притяжения между атомами, что приводит к склонности самоорганизации кластерных структур [8, 9].

Присутствие в системе наноразмерных частиц может существенным образом изменить процессы гидратации и твердения бетонной смеси. При определении системы требований к наноразмерным частицам как к модификаторам структуры бетонов можно выделить структурообразующий и технологический аспекты, отражающие явления и механизмы формирования структуры высокопрочных бетонов, объясняющие эффекты наномодифицирования и характеризующие способы введения наномодификаторов в структуру бетона; структурообразующее участие и модифицирующее влияние наноразмерных частиц, которые обеспечивают повышение плотности упаковки объема капиллярно-связанной и свободной воды, а также непосредственное химическое участие наноразмерных частиц в гетерогенных процессах фазообразования гидратных соединений. При этом на стадии коллоидации, зародышеобразования и фазообразования, когда наноразмерные частицы выступают в роли кристаллических затравок и центров кристаллизации, определяются наноразмерные частицы, главным образом, удельной поверхностной энергией, которая является функцией размера частиц и удельной площади их поверхности.

В общей постановке задачи в разработки наносистемы следует рассматривать структурообразующие и технологические аспекты, отражающие процессы и механизмы формирования структуры, а также совместимости поверхностной энергии наноразмерных частиц с химическими добавками и технологией введения наномодификаторов в структуру бетонной смеси, что является результатом повышения плотности упаковки наносистемы дисперсных частиц и химического участия наноразмерных частиц в гетерогенных процессах фазообразования гидратных соединений и самоорганизации веществ на атомно-молекулярном уровне [10].

Такая возможность определяется как химико-минералогическим составом частиц, так и высокими значениями удельной площади их поверхности и, как следствие, удельной поверхностной энергией. Все это позволит не только заполнить микропористость цементного камня, но и значительно снизить количество капиллярносвязанной и свободной воды, уплотнив при этом наносистему гидратных образований [11, 12].

Также на стадии коагуляционного периода наноразмерные кварцевые частицы выступают в роли подложки кристаллических затравок центров кристаллизации. Важнейшими факторами реализации данных механизмов являются физико-химические свойства наноразмерных частиц и их размер, который определяет длительность работы механизмов и концентрацию наноразмерных частиц в единице объема твердеющей системы цементного камня на кварцезолоцементном вяжущем [13].

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

Оптимальным сырьевым ресурсом для производства строительных материалов в городе Омске являются золы гидроудаления Омских ТЭЦ. На золоотвалах Омских ТЭЦ-5 общей площадью 755 га в настоящее время скопилось более 75 млн т зол гидроудаления. На территории г. Омска три ТЭЦ-5 из шести работают на Экибастузском угле, зольность которого достигает 65%, состоящая из химических элементов (углерода, водорода, кислорода, азота) и минеральных частей (минералов глин, которые включают в себя оксиды кремния и металлов, гидроксидов металлов, силикатов Al, Mg карбонатов Fe, Mg, Ca).

Основным требованием, обеспечивающим успешное применение зол гидроудаления ТЭЦ-5, является стабильность их физико-химических показателей и явной или скрытой способности проявлять пуццолановую активность с продуктами гидратации цемента, способность при обычных температурах связывать гидроксид кальция с образованием нерастворимых соединений [14, 15].

В связи с этим цель исследований состоит в получении цементного камня с высокими физико-механическими показателями за счет наномодификатора, полученного при механической, механогидравлической (H_2O) и механогидрохимической (H_2O + добавка Мегалит С-3МЛ) активациях, на основе ультрадисперсной золы гидроудаления Омской ТЭЦ-5 и кварцевых отходов как усилителя пуццолановой активности к золам гидроудаления [16].

В исследованиях в качестве материалов для цементного камня на кварцезолоцементном вяжущем использовали кварцевые отходы от производства особо чистого кварцевого концентрата и золы гидроудаления Омской ТЭЦ-5. Содержание оксидов золы гидроудаления и отходов кварца представлено в табл. 1.

Структурная схема исследования физико-механических показателей цементного камня на кварцезолоцементном вяжущем представлена на рис. 1.

Активация кварцезоловой смеси проводилась в мельнице непрерывного действия роторного типа «Вьюга-3», представлена на рис. 2.

При механическом способе осуществляется только механическая активация. При механогидравлическом способе (ρ_{H_2O} = 1кг/м^3) – механическая, гидравлическая, турбулентная и акустическая активации. Присутствие тонкомолотой активной пыли в растворе пленочной воды, полученной от активации квар-

Таблица 1
Содержание оксидов, % масс

Наименование	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	P_2O_5	Na_2O	K_2O	ППП
Отходы кварца	98–99	0,1–0,3	0,1–0,2	0,1–0,3	0,0–0,1	–	0,2–0,3	0,2–0,5	2,1–3,0
Золы гидроудаления	51–60	24–32	3,5–8,3	1,1–2,1	0,2–1,5	0,4–0,7	0,1–1,4	0,3–0,7	5,2м5,5

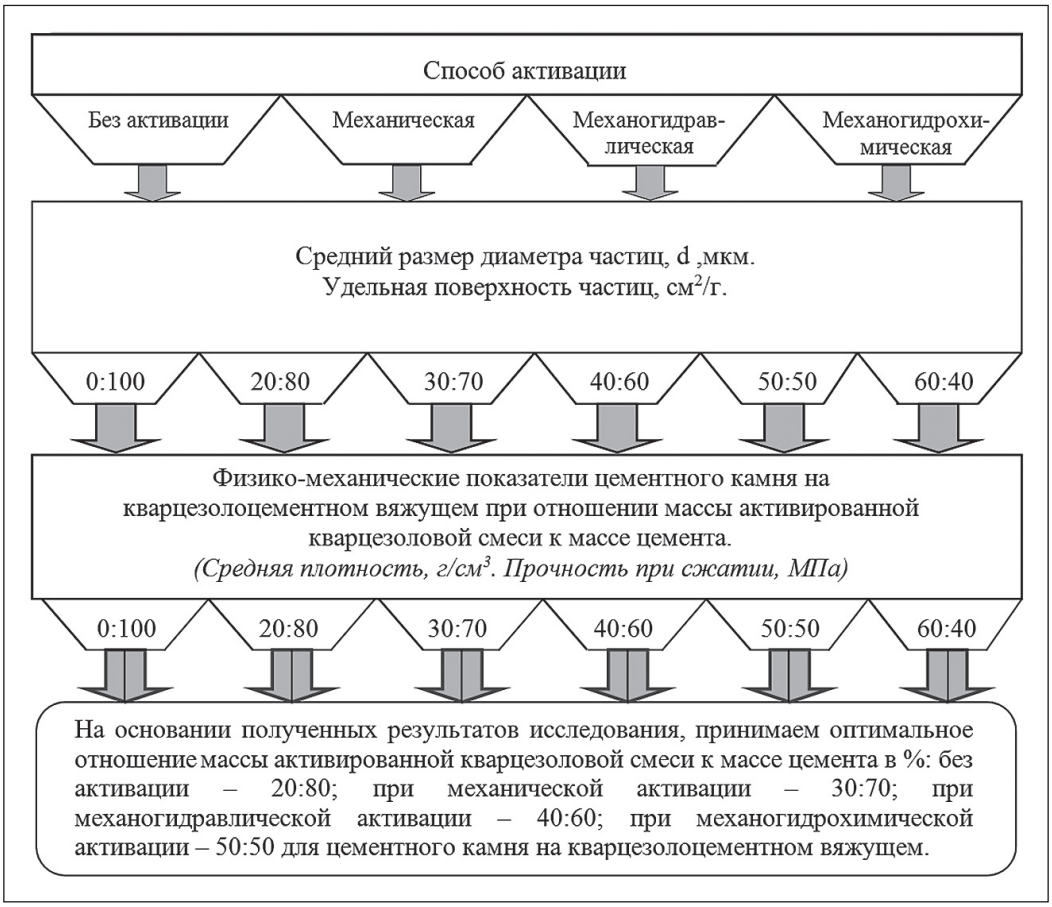

Рис. 1. **Структурная схема исследования физико-механических показателей цементного камня на кварцезолоцементном вяжущем**

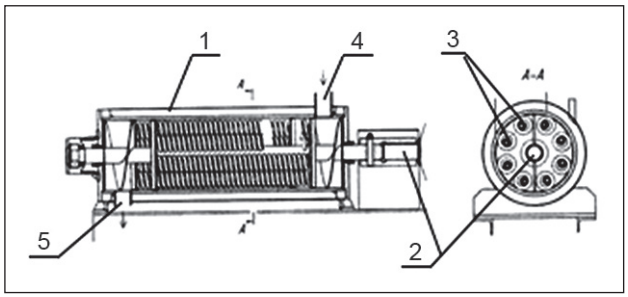

Рис. 2. Мельница непрерывного действия роторного типа «Вьюга-3». Расположение мелющих тел: 1 – цилиндрический корпус; 2 – цилиндрические мелющие тела – цилиндрические спирали (8 шт.); 3 – вал с вертикальными пластинами для крепления цилиндрических спиралей (8 шт.), закрепленный в корпусе с помощью подшипников; 4 – загрузочное окно; 5 – окно выдачи активированного материала

цевых отходов и золы гидроудаления, также участвует в процессах синтеза структурообразования. При механогидрохимическом способе, соответственно, все способы гидравлической активации и химическая, которая влияет на механизмы гидратации цемента, находясь в растворе пленочной воды, способствуют более активному участию в процессах формирования кристаллической упорядоченной структуры цементного камня на атомно-молекулярном уровне. В качестве химического реагента применялась пластифицирующая добавка Мегалит С-3 МЛ в водном растворе ($\rho_{H_2O+C\text{-}3МЛ}$ = 1,15кг/м^3) [17–22].

Для определения содержания и размеров ультрадисперсных частиц кварцевых отходов и частиц золы гидроудаления, полученных в результате активации, применяли лазерный анализатор «MicroSizer 201».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Полученные результаты весового распределения частиц зол гидроудаления и кварца после активации показывают, что средний размер диаметр частиц составляет от 25 до 1,5 мкм (наноразмерные частицы) при удельной поверхности от 967 до 7729 см^2/г. Дисперсность и содержание частиц активированных зол гидроудаления представлены на рис. в работе [23].

На основании полученных результатов исследования приняли оптимальное отношение массы активированной кварцезоловой смеси к массе цемента в %: без активации – 20:80; при механической активации – 30:70; при механогидравлической активации – 40:60; при механогидрохимической активации – 50:50 для цементного камня на кварцезолоцементном вяжущем.

Таблица 2
Физико-механические показатели цементного камня на кварцезолоцементном вяжущем

Способ активации	Физико-механические показатели образцов	Отношение массы активированной кварцезоловой смеси к массе цемента для цементного камня, %					
		0:100	20:80	30:70	40:60	50:50	60:40
Без активации, средний размер диаметра частиц – d = 25 мкм, удельная поверхность – 967 см^2/г	средняя плотность, кг/м^3	2399	2447	2454	2445	2449	2455
		100%	102%	102,3%	101,9%	102,1%	102,5%
	прочность при сжатии, МПа	62,9	77,3	76,7	74,8	72,3	71,1
		100%	123%	122%	119%	115%	110%
Механическая активация, средний размер диаметра частиц – d = 6 мкм, удельная поверхность – 2911 см^2/г	средняя плотность, кг/м^3	2400	2435	2450	2455	2458	2474
		100%	101,5%	102,1%	102,3%	102,4%	103,1%
	прочность при сжатии, МПа	63,08	79,1	82,8	80,3	78,4	76,5
		100%	125,1%	131%	127%	124%	121%
Механогидравлическая активация $\rho_ж$ = 1см^2/г, средний размер диаметра частиц – d = 3 мкм, удельная поверхность 5491см^2/г	средняя плотность, кг/м^3	2411	2435	2447	2451	2453	2452
		100%	101%	101,5%	101,8%	102%	101,9%
	прочность при сжатии, МПа	63,03	80,2	83,1	87,8	85,3	82,1
		100%	127%	133,1%	139%	135%	130%
Механогидрохимическая активация (вода + химическая добавка) $\rho_ж$ = 1,15 см^2/г, средний размер диаметра частиц – d = 1,5 мкм, удельная поверхность 7729 см^2/г	средняя плотность, кг/м^3	2419	2453	2470	2479	2489	2504
		100%	101,4%	102,1%	102,5%	102,9%	103,5%
	прочность при сжатии, МПа	63,07	82,8	90,36	97,38	100,45	96,67
		100%	131%	143%	154%	159%	153%

Прочность цементного камня определялась на образцах, приготовленных из кварцезолоцементного теста нормальной густоты, размером 2×2×2 см, для каждого состава согласно структурной схеме исследования. Испытания проводились согласно требованием ГОСТ 10180-2012. Прочность образцов при сжатии определялась на прессе «Matest». Физико-механические показатели полученных образцов определялись в возрасте 28 суток, представлены в табл.2.

Полученные результаты прочности образцов цементного камня на кварцезолоцементном вяжущем при отношении массы активированной кварцезоловой смеси к массе цемента: без активации (20:80) – прочность увеличивается на 23 %; при механической активации (30:70) – прочность увеличивается на 31%; при механогидравлической активации (40:60) – прочность увеличивается на 39 % и при механогидрохимической активации (50:50) прочность увеличивается на 59%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение наноразмерных частиц в кварцезоловой смеси позволяет увеличить прочностные характеристики цементного камня от 23 до 59%.

Использование кварцевых отходов от производства особо чистого кварцевого концентрата и зол гидроудаления Омской ТЭЦ-5, с применением предложенных технологий их активации, позволит улучшить структуру цементного камня за счет повышения плотности упаковки и химической активности наноразмерных частиц в процессах фазообразования гидратных соединений, что снизит межзерновую пустотность между непрогидратированными зернами цемента и улучшит физико-механические характеристики цементного камня. Использование активированных кварцевых отходов с повышенной удельной поверхностной энергией как высокореакционного пуццолана способствует получению более прочного и долговечного цементного камня. Золы гидроудаления Омской ТЭЦ-5 на оптимальном кварцезолоцементном вяжущем для промышленного и гражданского строительства могут способствовать значительным инвестициям в регион Омской области, что положительно скажется на экономическом, социальном и экологическом положении в округе.

В настоящее время можно считать практически достижимым и экономически выгодным массовое внедрение кварцезолового сырья в строительство. Введение кварцезолоцементного вяжущего с рациональным зерновым составом позволяет повысить однородность бетонной смеси, снизить расход цемента, а также решить проблему утилизации кварцевых отходов и золы гидроудаления.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Гусев Б.В. Прочность полидисперсного композиционного материала, типа цементного бетона и особенности напряженно-деформированного состояния такого материала при действии сжимающих нагрузок / Б.В. Гусев. М.: ЦИСН, 2003. 37 с.

2. Гусев Б.В. Бетоны с наполнителями различной дисперсности и их наномодификация // Нанотехнологии в строительстве. 2019. Том 10, № 4. С. 384–393. DOI: 10.15828/2075-8545-2019-11-4-384-393.

3. Гусев Б.В. Развитие нанонауки и нанотехнологий // Международная научно-техническая конференция «Композиционные строительные материалы. Теория и практика». Пенза: Поволжский дом знаний, 2007. С. 70–73.

4. Формирование структуры композиционных материалов и их свойства / Б.В. Гусев [и др.]; под общ. ред. Б.В. Гусева; Российская инженерная акад., Московский гос. ун-т путей сообщ. (МИИТ). Москва: Науч. мир, 2006. 559 с.

5. Балоян Б.М., Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения: учебное пособие / Б.М. Балоян, А.Г. Колмаков, М.И. Алымов, А.М. Кротов. М. 2007. 125 с.

6. Косач А.Ф., Кузнецова И.Н., Педун Г.А., Прежин С.Е. Применение активированных отходов на физико-механические свойства цементного камня // Современные инженерные проблемы ключевых отраслей промышленности. Современные задачи инженерных наук: сб. научных трудов Международного научно-технического симпозиума и III Международного Косыгинского Форума. Москва. 2021. С. 175–186.

7. Вавренюк С.В, Орентлихер Л.П, Аликовский А В. Цементно-полимерные покрытия на основе «криптогетерогенных» водорастворимых полимеров для вторичной защиты ограждающих конструкций // Вестник РААСН. 2005. вып. 9. С. 145–147.

8. Лесовик В.С., О развитии научного направления «Наносистемы в строительном материаловедении» // Строительные материалы. 2006. № 28. 18–20 с.

9. Воронков М.Г, Малетина Е.А., Роллан А.К. Гетеросилоксаны. Наука. Новосибирск. 1984.

10. Вавренюк С.В, Орентлихер Л.П, Аликовский А В. Цементно -полимерные покрытия на основе «криптогетерогенных» водорастворимых полимеров для вторичной защиты ограждающих конструкций // Вестник РААСН. 2005.вып. 9. С. 145–147.

11. Косач А.Ф., Кузнецова И.Н., Педун Г.А., Гутарева Н.А. Разработка состава пескобетона на основе шламоцементных вяжущих // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. 2020. № 1-2 (252-253). С. 34–37.

12. Kuznetsova I.N., Darulis M.A., Kosach A.F. Technology of foam concrete production with ultradispersed quartz waste. In: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2019. 012031.

13. Батраков В.Г. Модифицированные бетоны. М., Стройиздат, 1998.

14. Косач А.Ф., Ращупкина М.А., Кузнецова И.Н., Дарулис М.А. Влияние ультрадисперсного наполнителя на основе золы гидроудаления на свойства цементного камня // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2019. Т. 21, № 1. С. 150–158.

15. Kuznetsova I.N. The influence of quartz waste addition on the porosity of cement stone. *Journal of Physics: Conference Series*. 2021; 1989: 012042.

16. Сивков СП. Современные аспекты процессов структурообразования при гидратации цементов // Труды МНТК «Наука и технология силикатов». М. 2003.

17. Darulis M.A., Kuznetsova I.N., Kosach A.F. Structure and properties of the cement stone modified by ultradispersed quartz waste. In*: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.* 2019. 012032.

18. Косач А.Ф., Кузнецова И.Н., Курбанова Р.Б., Педун Г.А., Прежин С.Е. Оценка влияния кварцевых отходов на физико-механические свойства цементного камня // Известия высших учебных заведений. Строительство. 2020. № 10 (742). С. 17–26.

19. Иванов Л.А., Муминова С.Р. Новые технические решения в области нанотехнологий. Часть 1 // Нанотехнологии в строительстве. 2016. Том 8, № 2. С. 52–70. DOI: 10.15828/2075-8545-2016-8-2-52-70.

20. Иванов Л.А., Муминова С.Р. Новые технические решения в области нанотехнологий. Часть 3 // Нанотехнологии в строительстве. 2016. Том 8, № 4. С. 93–110. DOI: 10.15828/2075-8545-2016-8-4-93-110.

21. Кузнецова И. Н. Влияние химического и минерального состава цемента на теплоизоляционные свойства пенобетона: дис. ... к.т.н.; 05.23.05. Новосибирск, 2009.

22. Kuznetsova I.N. The technology for concrete production using an activated mixture of wood procession waste and sand. In: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2021. 1093 012018.

23. Косач А.Ф., Ращупкина М.А., Педун Г.А., Курбанова Р.Б. Оценка влияния высокодисперсного золоминерального сырья на физико-механические свойства цементного камня // Известия высших учебных заведений. Строительство. 2020. № 11(743). С. 42–50.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Косач Анатолий Федорович – д-р техн. наук, проф., Сибирский государственный автомобильно-дорожный университет, Омск, Россия, Kosach47@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-6461-2829

Кузнецова Ирина Николаевна – канд. техн. наук, доцент, руководитель образовательной программы, Югорский государственный университет, Ханты-Мансийск, Россия, inkuznetsova-gsh@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-4907-2369

Ращупкина Марина Алексеевна – канд. техн. наук, доцент, Сибирский государственный автомобильно-дорожный университет, Омск, Россия, rma.sibadi@yandex.ru, https://orcid.org/0000-0002-0643-6353

Педун Геннадий Алексеевич – аспирант, Сибирский государственный автомобильно-дорожный университет, Омск, Россия, pedun_ga@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-2863-756X

ВКЛАД АВТОРОВ

Авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 06.01.2022; одобрена после рецензирования 02.03.2022; принята к публикации 09.03.2022.