ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ И ДОБАВКИ МИКРОКРЕМНЕЗЕМА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПРЕССОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ГРАНОДИОРИТОВЫХ ШЛАМОВ ШАРХИНСКОГО КАРЬЕРА

Ирина Елькина

Национальная академия природоохранного и курортного строительства Адрес: Украина, АР Крым, г. Сімферополь, ул. Павленко, д.3, каб.300 <u>irivel@mail.ru</u>

Аннотация. Исследовано влияние процесса механоактивации и добавки микрокремнезема на прессованные образцы из шламов гранодиоритовых пород, изучено формирование структуры и свойств материала. Выявлена возможность получения качественных стеновых материалов на основе вторичного сырья.

Ключевые слова: механоактивация, шлам, прессование, сырьевые смеси, рентгеноструктурный анализ, электронная микроскопия

ВВЕДЕНИЕ

Повышение прочности цементного камня при изготовлении бетонов различного назначения является актуальной задачей, решение которой позволяет существенно снизить расход вяжущего в бетоне или повысить прочность цемента. Одним из наиболее простых способов повышения активности цемента и, соответственно, прочности цементного камня в бетоне является увеличение тонкости помола цемента. Следует отметить, что влияние механоактивации цемента И добавки микрокремнезема на прессованные материалы изучены недостаточно. Формирование их структуры и свойств в стесненных условиях, вызванных полусухим прессованием, вызывают необходимость дополнительных исследований.

АНАЛИЗ ПУБЛИКАЦИЙ

Существуют различные способы диспергирования цемента: помол в мельницах различных типов, кавитационная обработка в ультразвуковых и другого типа кавитаторах, высокоимпульсная электроразрядная обработка и т.п. [1]. Однако, до настоящего времени, в строительной индустрии эти методы активации и диспергирования не нашли широкого применения, несмотря на некоторые положительные результаты опытно-промышленных испытаний. Это связано, прежде всего, с повышением энергоемкости и усложнением технологии производства.

Совокупность имеющейся обширной информации об уникальных свойствах ультрадисперсных сред и об их качественно новых практических приложениях позволяют считать, что перевод материала в ультрадисперсное состояние представляет собой столь же эффективное направление в материаловедении, как различного вида термообработка и легирование [2, 3, 4].

Анализ существующих исследований механоактивации сырья в производстве строительных материалов свидетельствует, что

интенсивность этого процесса зависит от механического характеристик воздействия. Основной характеристикой является скорость полвола механической энергии частицам к обрабатываемого материала. При увеличении скорости и частоты нагружения частиц материала резко увеличивается уровень его механоактивации, проявляется ускорении процессов что в формирования структуры и повышения прочности силикатных и цементных бетонов, керамики и других изделий, сокращаются технологические, температурно-временные параметры их обработки [5, 6, 7].

ЦЕЛЬ И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ ИССЛЕДОВАНИЙ

Как известно, отходы производства сравнительно редко обладают необходимыми физико-химическими, технологическими и другими свойствами, позволяющими производить из них качественные строительные материалы. В этих условиях большое значение имеет разработка технологии, включающей обоснованную компоновку сырьевых смесей, выбор эффективных структурообразующих добавок И создание необходимых условий формирования для оптимальной структуры материалов.

Поэтому, исследование влияния механоактивации и добавки миккрокремнезема на формирование структуры и свойств материалов на основе шламов промывки дробленных магматических пород в условиях полусухого прессования при высоких давлениях (до 30МПа) представляет научный и практический интерес.

Цель настоящей работы – исследование влияния процесса механоактивации части цемента ультразвуковым воздействием в сочетании с добавкой в сырьевую смесь ультрадисперсного микрокремнезема на структуру и свойства прессованных материалов на основе шламов промывки дробленных магматических пород. Иными словами этот процесс можно назвать модификацией сырьевой смеси малыми частицами.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования проводились в 3 этапа. В использовались качестве вяжущего шлакопортландцемент M400 Бахчисарайского цементного завода и портландцемент M500 Краматорского цементного завода и микрокремнезем OAO «Запорожского завода ферросплавов». В качестве мелкодисперсных отходов дробления горных пород использовались шламы промывки дробленных магматических пород: гранодиориты Шархинского карьера и диабазы Лозовского карьера (АР Крым).

На первом этапе изучалась механоактивация ультразвуковым цементов воздействием. диспергирование Активацию цементов И производили в водной среде с использованием ультразвукового аппарата УЗТА-0,8/22-OM, предназначенного обработки суспензий. ооработи льтразвукового составляла 25Вт/см². На для воздействия

изучалось этапе влияние микрокремнезема структуру свойства на И прессованных цементных образцов. Лабораторные исследования проводили на образцах-цилиндрах диаметром и высотой 3 см. Сырьевую смесь состава готовили перемешиванием заданного микрокремнезема, портландцемента шлакопортландцемента, шламов в лабораторном смесителе. Относительная формовочная влажность смеси 10 % (мас.).

Образцы-цилиндры прессовали на прессе П-10 при заданном удельном давлении.

На третьем этапе исследовалась структура и свойства образцов на основе шламов и механоактивированных цементов с добавкой микрокремнезема.

Исследование проводили на образцахцилиндрах диаметром и высотой 3 см, получаемых полусухим прессованием сырьевой смеси с относительной влажностью 10% (мас.) при удельном давлении 30 МПа. После прессования образцы выдерживали в естественных условиях, после чего определяли их предел прочности при сжатии в возрасте 7 и 28 суток.

Общий вид ультразвукового аппарата УЗТА-0,8/22-ОМ приведен на рис. 1.

Структуру исследуемых систем изучали с помощью электронной сканирующей микроскопии на микроскопе PEM-106, SELMI. Рентгеноструктурный анализ выполнен на дифрактометре ДРОН – 2,0.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ АНАЛИЗ

Результаты первого этапа исследований влияния длительности ультразвуковой обработки

цементной суспензии, содержащей 30% цемента приведены на рис. 2. Время обработки суспензии составляло 15, 30, 60 и 90 с. Предварительными опытами установлено, что превышение количества цемента в суспензии более 30 % приводит к его седиментации. Активированную суспензию смешивали с «сухим» неактивированным цементом до получения растворной смеси с В/Ц=0,5.

Экспериментальные данные (рис. 2) свидетельствуют о росте прочности образцов из портландцемента M500 при увеличении длительности ультразвуковой обработки до 60 с с 48 МПа до 62 МПа, т.е. в 1,29 раза. Прочность образцов из шлакопортландцемента М400 достигает максимального значения 51 МПа при длительности обработки 70 с. т.е. увеличивается в 1.27 раза по образцами сравнению с без содержания активированного пемента. При увеличении длительности ультразвуковой обработки более 60-70 с, прочность образцов уменьшается на 2,9-4,8 % для исследованных цементов.

На рис. 3 приведена зависимость предела прочности образцов цементного камня от количества активированного цемента в растворе.

Эксперимент проводили следующим образом: из указанных выше цементов готовили пробы по 1 кг каждая. От каждой пробы отбирали часть цемента 10, 20 и 30% по массе для суспензий. Объем приготовления воды для приготовления суспензий выбирали таким образом, чтобы при смешивании обработанной ультразвуком суспензии с сухим остатком цемента. В/Ц раствора составляло 0,5. Из полученного раствора формовали образцы-кубики размером 2x2 см. которые выдерживали 28 суток во влажных условиях, затем определяли их предел прочности при сжатии по стандартной методике.

При увеличении содержания активированного цемента в растворе до 30%, прочность цементного камня возрастает на 41% для шлакопортландцемента М400 Бахчисарайского цементного завода и на 38% для портландцемента М500 Краматорского цементного завода. Снижение В/Ц до 0,45 несколько повышает прочность образцов, а повышение В/Ц до 0,55 снижает прочность образцов.

Представляет научный и практический интерес изучение влияния ультразвуковой обработки на изменение дисперсности цемента в суспензии. Однако, при затворении цемента водой в результате растворения компонентов цемента его грансостав резко меняется. В связи с этим, исследование зависимости дисперсности цемента в суспензии требует постановки специальных опытов и разработки сложной методики определения размера уровень частиц. Косвенно оценить дисперсности частиц и плотность их упаковки можно по структуре цементного камня, изготовленного из активированного цемента.





Fig. 2. Effect of ultrasonic treatment on the strength of cement (1 - portland M500, 2 - slag cement M400)



Рис. 3. Влияние количества активированного цемента в растворе на прочность: 1,2,3 для шлакопортландцемента M400 Бахчисарайского цементного завода с В/Ц 0,45; 0,5 и 0,55 соответственно; 4,5,6 для портландцемента M500 Краматорского цементного завода с В/Ц 0,45; 0,5 и 0,55 соответственно Fig. 3. Effect of number activated cement solution for strength: 1,2,3 for blast-furnace cement M400 Bakhchsarai cement plant with a W / C 0.45, 0.5 and 0.55, respectively, for 4,5,6 M500 Kramatorsk portland cement factory with B / C 0.45, 0.5 and 0.55, respectively





б

Рис. 4. Структура цементного камня из ПЦ М500 (а – без ультразвуковой обработки, б – с ультразвуковой обработкой)

На рис. 4 представлена структура цементного камня на портландцементе М500 из неактивированного цемента (а) и активированного цемента (б) при длительности ультразвуковой обработки 60 с. Образцы изготовлены из раствора с

а

Fig. 4. The structure of the cement stone of PC M500 (a - without ultrasonic treatment, b - with sonication) На рис. 4 представлена структура В/Ц=0,5, время твердения 28 суток во влажных ного камня на портландцементе M500 из условиях.

Изучение структуры цементного камня (рис. 4) показывает, что образец из полностью активированного цемента имеет гомогенную, мелкокристаллическую структуру, что свидетельствует о существенной диспергации частиц цемента в суспензии при ультразвуковом воздействии.

Ультразвуковое воздействие вызывает в обрабатываемой суспензии кавитацию, которая приводит к увеличению удельной поверхности цемента непосредственно в водной среде, позволяет полнее использовать его потенциальные свойства и повышать степень гидратации и поверхностную энергию частиц.

Разрушая непрочную крупнозернистую структуру удается диспергировать цемент, получить минеральные взвести коллоидной или близкой к ней дисперсности, увеличить количество центров кристаллизации и, в конечном итоге, обеспечить формирование прочной микрокристаллической структуры цементного камня.

Следует отметить, что разрабатываемые нами направления утилизации шламов промывки дробленных магматических пород основаны на получении изделий методом полусухого прессования.

Как известно, величина относительной влажности сырьевой смеси при удельном давлении прессования 30 МПа не должна превышать 8-10% (мас.). При добавке цементного раствора с В/Ц=0,5 к шламу в количестве 10-15% мы не дожны превысить указанную выше влажность сырьевой смеси. При В/Ц раствора равном 0,5 количество вводимой воды в пересчете на влажность сырьевой смеси составляет 5-7,5%. С учетом естественной влажности перерабатывемого шлама 2-2,5%, В/Ц=0,5 обеспечивает оптимальную формовочную

влажность смеси для полусухого прессования изделий.

Учитывая небольшой объем активируемого цемента (20-30%), данная технология может быть легко реализована путем установки в технологическую линию ультразвукового аппарата проточной обработки суспензий, например УЗТА 0,8/22-OM.

На втором этапе исследований было изучено влияние микрокремнезема на физико-механические свойства портландцемента М500 и шлакопортландцемента М400. Микрокремнезем добавляли к цементу в количестве 0, 5, 10, 15, 20%, смесь увлажняли до 10% относительной влажности и прессовали образцы-цилиндры при удельном давлении 30МПа.

Полученные результаты (табл. 1 и 2) свидетельствуют о том, что наиболее рациональным является состав с добавленим к портландцементу и шлакопортландцементу 10% микрокремнезема. При этом прочность образцов оптимального состава возрастает на 21,2-27,6 % по сравнению с прочностью образцов без добавки микрокремнезема.

Также было изучено влияние полученного вяжущего, состоящего из 90% шлакопортландцемента и 10% микрокремнезема, на физико-механические характеристики и структуру образцов на основе мелкодисперсных отходов шлама Шархинского и Лозовского карьеров. Вяжущее в количестве 10, 20, 30% добавляли к шламу, смесь увлажняли до 10%-ной влажности, и прессовали образцы-цилиндры при удельном давлении прессования 30МПа.

Таблица 1. Влияние добавки микрокремнезема на физико-механические свойства прессованных образцов из портландцемента

	Состав смеси, % (мас.)							
Показатели	ПЦ-100	ПЦ-80,	ПЦ -85,	ПЦ -90,	ПЦ -95,			
		МК -20	МК -15	MK -10	МК -5			
Средняя	2180	2157	2160	2163	2170			
плотность, кг/см3	2180	2137	2100	2105	2170			
Предел прочности	69 3	74.8	65 29	88.4	76.9			
при сжатии, МПа	07,5	/ 4,0	05,27	00 , 1	70,9			

Table 1. Effect of silica fume addition on physical and mechanical properties of extruded samples of Portland cement

Таблица 2. Влияние добавки микрокремнезема на физико-механические свойства отпрессованных образцов из шлакопортландцемента

Table 2. E	Effect of silica	fume addition	on the physic	o-mechanical	properties of	f compression	molded	samples	of slag
			Ро	rtland cemen	t				

	Состав смеси, % (мас.)							
Показатели	ШПЦ-100	ШПЦ-80,	ШПЦ -85,	ШПЦ -90,	ШПЦ -95,			
		МК -20	МК -15	МК -10	МК -5			
Средняя	2170	2150	2158	2164	2169			
плотность, кг/см ³	2170	2150	2150	2104	2109			
Предел прочности	58 31	63 78	65 29	70.67	69.16			
при сжатии, МПа	56,51	05,70	05,27	70,07	07,10			

Таблица 3. Прочность образцов на основе шламов в зависимости от количества портландцемента и микрокремнезема

Table 3. Tensile samples based sludge depending on the amount of portland cement and silica fume

	Предел прочности образцов при сжатии (МПа), состав (%, мас.)							
Вид шлама	Шлам-90, ПЦ-10	Шлам -90, ПЦ+МК-10	Шлам -80, ПЦ-20	Шлам -80, ПЦ+МК-20	Шлам -70, ПЦ-30	Шлам -80, ПЦ+МК-20		
Шлам Шархинского карьера	14,30	15,18	20,36	22,81	32,05	35,64		
Шлам Лозовского карьера	15,51	16,52	25,68	29,53	38,07	42,18		

Таблица 4. Прочность образцов на основе шламов в зависимости от количества шлакопортландцемента и микрокремнезема

Table 4. Tensile samples based sludge depending on the amount of slag Portland cement and silica fume

	Предел прочности образцов при сжатии (МПа), состав (%, мас.)						
Вид шлама	Шлам- 90, ШПЦ-10	Шлам -90, ШПЦ+МК- 10	Шлам -80, ШПЦ-20	Шлам -80, ШПЦ+МК-20	Шлам -70, ШПЦ-30	Шлам -80, ШПЦ+МК- 20	
Шлам Шархинского карьера	13,01	13,80	18,51	20,74	29,14	32,40	
Шлам Лозовского карьера	14,1	15,02	23,35	26,85	34,61	38,35	

Полученные результаты (табл. 3 и 4) показывают, что ввод в состав шлакопортландцемента и микрокремнезема в количестве 10% приводит к росту прочности прессованных образцов на 6,1-11,2% (Шархинский шлам) и на 6,5-10,8% (Лозовской шлам).

При вводе микрокремнезема в состав портландцемента в том же количестве прочность образцов увеличивается на 6,2-12 % (Шархинский шлам) и на 6,6-14,9 % (Лозовской шлам).

Таким образом, проведенные исследования показали, что использование микрокремнезема, дает дополнительный ресурс повышения прочности прессованных образцов на основе мелкодисперсных шламов промывки магматических пород при снижении расхода цемента на 10%.

В третьей части исследований приведены результаты изучения процессов структурообразования прессованного цементного камня из механоактивированных ультразвуковым воздействием цементов с добавкой микрокремнезема.

Вначале было изучено влияние на прочность образцов механоактивации, добавки микрокремнезема, совместного воздействия механоактивации И добавки микрокремнезема. Механоактивацию цемента проводили ультразвуковым кавитационным воздействием на часть цемента (30%), путем приготовления суспензии из этой части цемента и ее обработке на УЗТА-0,8/22-OM. Оптимальное установке количество микрокремнезема, добавляемого к 10% составляло (мас.). цементам. Анализ полученных результатов (см. табл. 5)

свидетельствует о существенном росте прочности прессованных образцов цемента. Механоактивация части цементов ультразвуковым воздействием повышает их прочность на 26,9-31,4%, ввод микрокремнезема приводит к росту прочности на 13,8-21,1%, механоактивация и добавка микрокремнезема повышает прочность цементов на 64,2-71,8% (в возрасте 7 сут.) и на 78,2-88,4% (в возрасте 28 сут.).

характера Для изучения влияния механоактивации И микрокремнезема на особенности формирования фазового состава прессованного цементного камня проведен рентгенофазовый и термический анализ образцов.

Термическим анализом образцов в возрасте 28 суток обнаружена химически несвязанная вода и портландит Ca(OH)2. В интервале температур эндоэффекта портландита (105-106°С и 454°С) потеря массы механоактивированных образцов и образцов с добавкой микрокремнезема снижается по сравнению с контрольным образцом. Максимальное снижение (до 40-45%) наблюдается V модифицированных образцов добавкой с микрокремнезема. В интервале температур 600-800°C в контрольном образце И механоактивированном образце наблюдаются пики сложной формы с двумя вершинами (693 и 738°С), указывает на большое число форм что высокоосновных гидросиликатов кальция. В то же время, в образце из механоактивированного цемента с добавкой микрокремнезема зафиксирован один пик (712°С). Это свидетельствует об увеличении количества низкоосновных гидросиликатов кальция.

Вид цемента	Предел прочности при сжатии (МПа)								
	обычный		Частично механоактиви рованный		Неактивиро ванный с добавкой		Механоактиви		
							рованный с добавкой		
					микрокремнезема		микрокремнезема		
	7 сут.	28 сут.	7 сут.	28 сут.	7 сут.	28 сут	7 сут.	28 сут.	
ШПЦ М400	57,2	73,1	76,8	96,1	68,7	88,5	98,3	137,7	
ПЦ М500	65,4	87,2	81,3	110,7	74,6	99,2	107,4	155,4	

Таблица 5. Влияние механоактивации и добавки микрокремнезема на прочность цементных образцов Table 5. The influence of mechanical activation and silica fume addition on the strength of cement samples



Рис. 5. Рентгенограммы цементного камня в возрасте 28 суток: 1 - цементный камень из ПЦ-500;2 - цементный камень из механоактивированного цемента с добавкой микрокремнезема
Fig. 5. Radiographs of cement in 28 days: 1 - cement stone of the PC-500, 2 - cement stone of mechanically activated cement with the addition of silica fume

По данным рентгенофазового анализа (рис. 5) в цементном камне, полученном из механоактивированного цемента с добавкой микрокремнезема, повышается содержание низкоосновных гидросиликатов кальция и уменьшается количество высокоосновных гидросиликатов и портландита по сравнению с контрольным образцом. Также на рентгенограммах тоберморитоподобных фиксируются пики И ксонолитоподобных гидросиликатов кальция.

Результаты электронно-микроскопических исследований структуры прессованных материалов представлены на рис. 6.

Анализируя результаты электронномикроскопических исследований структуры основе прессованных материалов на шламов промывки дробленных магматических пород и механоактивированных добавкой цементов с микрокремнезема, видно, что их структура однородная, без различимых дефектов (микротрещин, пустот). Она состоит из частиц, плотно прилегающих друг к другу. Таким образом, установлено, что механоактивация частиц цемента в сочетании с добавкой микрокремнезема позволяет существенно повысить прочность прессованных образцов на основе шламов промывки дробленных магматических пород. Полученные результаты могут быть использованы при разработке технологии производства качественных строительных материалов с маркой по прочности от M200 до M450.

выводы

Показано влияние механоактивации 1. части цемента ультразвуковым воздействием на прочность цементных образцов. Установлено, что при увеличении содержания активированного цемента в растворе до 30%, прочность цементного камня возрастает на 38-41 % за счет диспергации и активации минералов в водной среде с получением минеральных малых частиц наноразмеров, которые являются дополнительными центрами кристаллизации при формировании структуры цементного камня.

2. Изучено влияние микрокремнезема на структуру и свойства цементных образцов. Показано, что ввод микрокремнезема в цементный раствор при В/Ц=0,5 в количестве10% приводит к росту прочности образцов на исследованных цементах на 21,2-27%.





а

Рис. 6. Структура образцов: а, б – образцы на основе шлама Шархинского и Лозовского карьера и 20% механоактивированного вяжущего и микрокремнезема соответственно

Fig. 6. The structure of the samples: a, b - samples using the sludge and Sharhinskogo Lazouski career, and 20% of mechanically activated binder and silica fume, respectively

3. Установлено, что частичная ультразвуковая механоактивация цементов повышает прочность прессованных цементных образцов на 26,9-31,4%, ввод микрокремнезема приводит к росту прочности на 13,8-21,1%, совместная механоактивация и добавка микрокремнезема повышает прочность цементов на 64,2-71,8% (в возрасте 7 сут.) и на 78,2-88,4 % (в возрасте 28 сут.).

4. Исследована структура и свойства прессованных образцов на основе шламов промывки дробленных магматических пород. Установлено, что цемент с микрокремнеземом повышает прочность образцов на 6,2-15,9% при снижении расхода цемента на 10 %.

5. Показано совместное влияние ультразвуковой механоактивации 30% цемента и 10%-ной добавки микрокремнезема на структуру и свойства образцов на основе шламов промывки дробленных магматических пород. При содержании таких цементов в сырьевой смеси в количестве 5-20% прочность образов возрастает в 1,5-3,7 раза.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Файнер М. Ш., 1993 г. Теоретические и экспериментальные основы разрядно-импульсной технологии бетона. УкрИНТЕИ, 81 с.

2. Владимиров П. С., 1986 г. Роль малых частиц при технологической переработке минерального сырья. Записи Всесоюзного Минералогического общества, 166–172.

3. Морохов И. Д., Л. И. Трусов, В. Н. Лапова, 1984 г. Физические явления в ультрадисперсных средах. Энергоатомиздат, 224 с.

4. Ревнивцев В.И., Владимиров П.С., Доливо-Добровольский Г.И., Тихонов О.Н., 1990 г. Процессы самоорганизации в системах обломочных малых частиц. Неорганические материалы, Т. 26. 1086–1091.

5. Хайнике Г., 1987 г. Трибохимия пер. с нем. Мир, 584 с.

6. Гасанов А., Нестеренко Е., Люлько А., 2009 г. Ресурсосбережение в производстве строительных материалов. МОТROL, т. 11А, с. 134-137.

7. Хинт И., 1981 г. УДА-технология: проблемы и перспективы, Таллин: Валгус, 36 с.

8. Любомирский Н., Сребняк В., Бахтин А., 2009 г. Строительные композиты на основе извести карбонизированного типа твердения. МОТROL, т. 11А, 228-238.

9. Lyubomsrskiy N., Fedorkin S., Lukyanchenko M., 2010 Substantiation of principles of lime artificial carbonation in the technology of solidphase construction materials. TEKA,vol. 10, 249-255.

10. Fedorkin S., Lyubomsrskiy N., Lukyanchenko M., 2008 Optimization of the process of lime systems carbonszation as an efficient way of reducing energy intensity of carbonaceous construction materials production. TEKA,vol. 8, 69-76.

11. Любомирский Н., Локтионова Т., 2009 г. Формиование структуры известкового теста при твердении в среде углекислого газа. MOTROL, т. 11A, 239-246.

12. Шторк И., 2004 г. Долговечность бетона, пер. с немец. А. Тулаганова под ред. П. Кривенко. Оранта, Киев, 301 с.

EFFECT OF MECHANICAL ACTIVATION SUPPLEMENTS AND FUME ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES THE COMPACT GRANODIORITE OF SLUDGE SHARHINSKOGO CAREER

Summary. The influence of mechanical activation process and silica fume addition to the compressed samples from sludge granodiorite rocks studied the formation of structure and properties the material. Spotted an opportunity to obtain high-quality wall materials based on recycled materials

Keywords: mechanoactivation, sludge, pressing, raw mix, X-ray diffraction analysis, electron microscopy.