

СОДЕРЖАНИЕ

<i>В. Е. Маневич, Р. К. Субботин.</i> Проблемы взаимодействия силикатных наполнителей с цементом	2
<i>И. Н. Тихомирова, А. В. Макаров.</i> Твердение механоактивированных известково-кварцевых вяжущих в условиях пропаривания при атмосферном давлении	7
<i>С. В. Мулеванов, В. М. Нарцев, Н. В. Осипенко.</i> Совершенствование методики определения однородности стекольной шихты	13
<i>А. Г. Ткачев, Е. А. Яценко, В. А. Смолий, А. С. Косарев, Е. Б. Дзюба.</i> Влияние углепромышленных отходов на формовочные, сушильные и обжиговые свойства керамической массы	17
<i>Б. К. Сарсенбаев, Н. Б. Сарсенбаев, Т. С. Аубакирова, К. Ш. Абдираманова, С. Д. Карымсахов.</i> Физико-химические процессы гидратации и твердения шлакощелочных вяжущих на основе электротермофосфорных шлаков	21
<i>Б. В. Гусев, В. Д. Кудрявцева.</i> Дробление железобетонных изделий и вторичное использование бетона	25
Интересные и важные книги	29
Новейшая информация о научных исследованиях	29
На научных форумах	30

По решению ВАК Министерства образования и науки РФ журнал включен в «Перечень российских рецензируемых научных журналов, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук».

ПРОБЛЕМЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СИЛИКАТНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ С ЦЕМЕНТОМ

В. Е. Маневич (*stromizmeritel@rambler.ru*),

ЗАО «Стромизмеритель», г. Нижний Новгород;

Р. К. Субботин (*sur_ruy@mail.ru*), **РХТУ им. Д. И. Менделеева**, г. Москва

Ключевые слова: коррозия бетона, композиция, стекловолокно, гранулированное пеностекло, щелочно-силикатные реакции

Key words: concrete corrosion, composite, glass fiber, granulated foamed glass, alkali-silica reactions

Энергоэффективность строительства была и остается важнейшим технико-экономическим показателем. В Российской Федерации требования к теплозащите зданий определяются СНиП 31-02 «Тепловая защита зданий» и СНиП II-3-79* «Строительная теплотехника». Требования нормативных документов могут быть обеспечены главным образом путем использования многослойных конструкций из комбинации несущих и изоляционных слоев, снижения теплопроводности стеновых материалов до $\lambda = 0,15$ Вт/(м·К) и увеличения толщины стеновых конструкций до уровня более 500 мм. Понятно, что последнее если не невозможно, то во всяком случае не желательно. В наибольшей мере указанным требованиям удовлетворяет ячеистый бетон – бетон с керамзитовым наполнителем и пенобетон. Однако коэффициент теплопроводности керамзита составляет 0,14–0,16 Вт/(м·К), и бетон в композиции с этим наполнителем имеет плотность и теплопроводность выше требуемых $\rho = 550$ кг/м³ и $\lambda = 0,15$ Вт/(м·К). Пенобетон адсорбирует воду и может промерзнуть зимой. Коэффициент теплопроводности полистирольного наполнителя не превышает 0,10 Вт/(м·К), но он быстро теряет теплоизоляционные свойства и не обеспечивает прочность конструкции.

Наилучшими показателями обладает пеностекло: водопоглощение по объему 0,5–0,7%, плотность 120–160 кг/м³, коэффициент теплопроводности 0,052–0,056 Вт/(м·К). В композиции с этим наполнителем бетон характеризуется коэффициентом теплопроводности 0,088 Вт/(м·К), что существенно ниже, чем при использовании в качестве наполнителя керамзита. Намного ниже и плотность ячеистого бетона с пеностеклом в качестве наполнителя (при сохранении прочности на сжатие).

Применение армированного стекловолокном бетона имеет значительную историю. Одной из первых публикаций в СССР была работа М. Т. Дулебы (1973 г.) [1]. Известны достижения в этой области фирм «Пилкингтон» (Великобритания) и «Эрфайб» (Япония). Стоимость стеклянных волокон выше, чем стальной арматуры, но их плотность в 3 раза ниже, чем плотность стали. Это особенно важно в тонкостенных конструкциях. Основным сдерживающим фактором использования стеклянной арматуры – низкая устойчивость волокон к воздействию среды гидратирующихся портландцементов (рН = 9–13). Синтезированы специальные цементостойкие волокна, однако они содержат значительное количество дорогостоящих компонентов – оксидов циркония, цинка, бора, титана [2].

Опыт применения стеклянной арматуры показателен в плане ее взаимодействия со средой цементной матрицы и синтеза щелочестойких стекол. Проблема воздействия щелочной среды цемента на перечисленные выше материалы заключается в разрушении изделий в результате реакции материала матрицы с наполнителем, особенно с наполнителем из силикатных материалов, имеющих кислую природу. Коррозия интенсифицируется при проникновении в поры бетона воды и содержащихся в грунтовых водах кислот, а также в воздушной среде углекислых паров. Взаимодействие цемента с силикатными материалами привлекало внимание исследователей с первых попыток армировать бетон стекловолокном [3].

Важный фактор долговечности – это прочность композиционного материала, которая является аддитивной функцией прочности матрицы и прочности армирующих волокон (гранул). Напряжение разрыва при коррозии стеклянной нити σ_t определяется следующим образом:

$$\sigma_t = 4P_{\text{разр}} / \pi d_t^2,$$

где $P_{\text{разр}}$ – приложенное усилие; d_t – диаметр нити.

Динамика процесса коррозии алюмоборосиликатного стекла марки «Е» по данным многомесячных испытаний отражена на рис. 1. При малых диаметрах волокон скорость коррозии нарастает, а при увеличении диаметра процесс коррозии начинает затухать через 3–6 мес. Аналогичные результаты, касающиеся изменения концентрации CaO, поглощаемого стекловолокном, близким по составу к указанному выше, приведены в работе [4]. Испытания проводили в насыщенном растворе Ca(OH)₂ при температуре 70 °С. Установлены зависимости для стекол различного состава с учетом температуры эксплуатации.

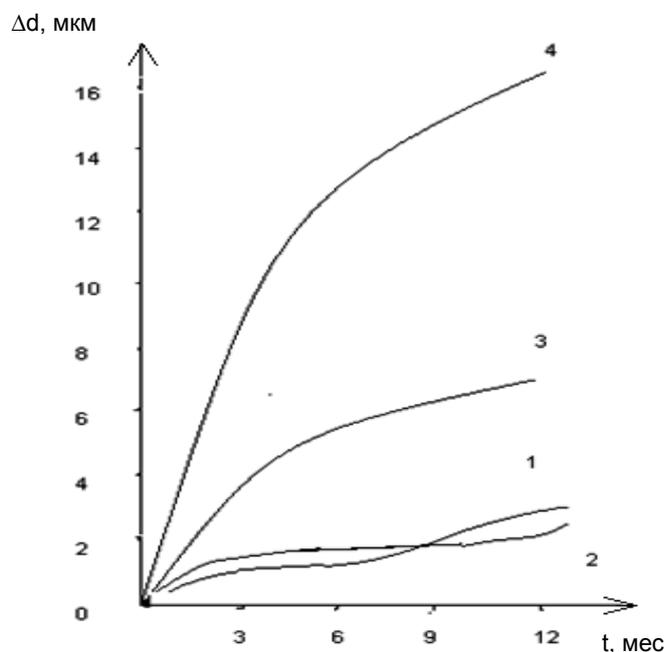
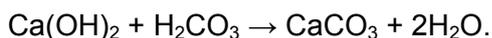


Рис. 1. Толщина корродированного слоя стекловолокна в растворе Ca(OH)₂ (диаметр волокон: 1 – 6,5 мкм; 2 – 10 мкм; 3 – 50 мкм; 4 – 200 мкм)

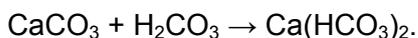
В работе [5] коррозия бетона подразделяется на три вида.

Коррозия первого вида происходит в результате растворения компонентов цемента в водах с малой временной жесткостью (реки, болота, конденсат). Это приводит к образованию и последующему вымыванию Ca(OH)₂.

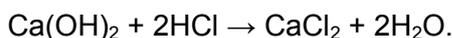
Коррозия второго вида возникает в результате взаимодействия составляющих цемента с кислотами и солями – так называемая углекислая коррозия бетона:



CaCO₃ практически не растворяется в воде и накапливается в порах бетона, вследствие чего происходит разрушение цементного камня. Кроме того, протекает реакция



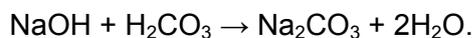
Гидрокарбонат кальция растворяется и вымывается водой. Сточные и морские воды, а также конденсат паров кислот из выбросов дымовых газов могут стать источником кислоты и приводить к реакции



Хлорид кальция растворим. Он образуется также при реакции гидроксида кальция с хлоридом магния, содержащимся в сточных и морских водах, противогололедных препаратах:



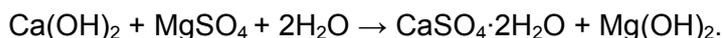
В портландцементе содержится 0,3–1,3% Na₂O. Образование соды в портландцементе происходит по реакции



Сода хорошо растворяется в воде.

Коррозия третьего вида связана с образованием продуктов реакции, объем которых превышает объем исходных реагентов. Это приводит к давлению на стенки пор изнутри и, как

результат, к разрушению цемента с образованием рыхлой массы $Mg(OH)_2$ и кристаллов $CaSO_4 \cdot 2H_2O$:

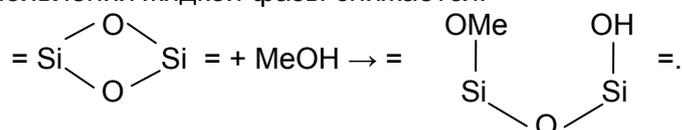


В процессе твердения бетона на поверхности появляется защитная пленка $CaCO_3$. При разрушении пленки образуется этtringит, объем которого в 2,8 раза превышает объем исходных веществ. Внутри изделий из бетона это явление часто связано с биокоррозионными процессами, поставляющими в результате биогенеза сульфаты. Биодеструктуризация силикатных материалов изучена специалистами по реставрации архитектурных памятников и захоронению радиоактивных отходов. Биохимический механизм биогенной деструкции состоит в том, что бактерии в процессе метаболизма выделяют кислоты и газы, разрушающие цементную матрицу:



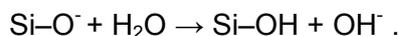
Введение в бетон в качестве армирующих волокон щелочно-силикатных или алюмосиликатных стекол вызывает еще один вид коррозии бетона. При этом щелочно-силикатные реакции ASR (alkali-silica reactions) являются основной причиной коррозии.

Разрушение силоксановых связей обуславливает повышение реакционной способности кремниевых кислот, и уже в твердой фазе начинаются интенсивные реакции силикатообразования; температура появления жидкой фазы снижается:



Поверхностный слой разрыхляется, формируется двойной электрический слой со стороны твердой фазы, происходят гидратация и набухание частиц.

Ослабление силоксановых связей при взаимодействии групп Si-O-Si с OH -группами: $\equiv \text{Si-O-Si} \equiv + \text{OH}^- \rightarrow \equiv \text{Si-OH} + \text{SiO}^-$ создает условия для перехода на их место ионов щелочных и щелочноземельных металлов (Me в реакции, приведенной выше). Продукты реакции образуют щелочно-силикатный гель:



Ионы кальция связывают ионы $\equiv \text{Si-O}$, и продукт способен абсорбировать воду. Таким образом, образовавшийся гель содержит оксиды CaO , Na_2O , K_2O , SiO_2 , H_2O , MgO .

При введении гидроксидов щелочных металлов в количествах, обеспечивающих $\text{pH} = 9,0-9,5$, устойчивость гидрогелей кремнезема возрастает. Растворы полисиликатов, т. е. силикатных систем с соотношением $\text{SiO}_2:\text{Me}_2\text{O}$ от 4:1 до 25:1, мгновенно превращаются в гель и получают способность набухать. По существу, механизм процесса в данном случае определяется расщеплением силоксановых связей. Попадая в поры, образовавшийся щелочно-силикатный гидрогель растягивает их, создает напряжение в бетоне, приводит к его деформации, следствием которой становится появление трещин.

Процесс химического взаимодействия, происходящий на границе раздела фаз внешняя среда (цементная матрица) – поверхность наполнителя или армирующего волокна (стекло либо керамика), – это кинетическая стадия процесса. Подвод реагентов к границе раздела фаз и отвод продуктов реакции – это диффузионная стадия процесса [6, 7]. Целесообразно выделить лимитирующую стадию взаимодействия и для замедления коррозии воздействовать на скорость химической реакции на кинетической стадии. Как правило, скорость реакции на кинетической стадии V описывается уравнением Аррениуса:

$$V = A \cdot e^{-E/RT},$$

где A – константа; E – энергия активации; R – газовая постоянная; T – абсолютная температура.

Диффузионная стадия связана с образованием продуктов реакции. Считая гранулу шариком, массу непрореагировавшего слоя можно определить следующим образом:

$$m_{\text{ст.к}} = 4/3\pi(R_{\text{ст.о}} - \delta_\tau)^3 \cdot d_{\text{ст}},$$

где $m_{\text{ст.к}}$ – остаточная (конечная) масса стеклянной гранулы; $R_{\text{ст.о}}$ – начальный радиус стеклянной гранулы; δ_τ – толщина прореагировавшего слоя через время τ ; $d_{\text{ст}}$ – плотность стекла.

Приняв еще одно допущение, заключающееся в том, что диаметр стекловолокна уменьшается в результате коррозии так же, как диаметр полной гранулы, можно установить толщину прореагировавшего слоя для гранул пеностекла, близкого по составу к стекловолокну (рис. 2). Чем меньше диаметр гранул и, следовательно, чем больше удельная поверхность, тем активнее протекает взаимодействие алюмоборосиликатного стекла с щелочной средой. При малых диаметрах не только увеличивается реакционная поверхность, но и улучшаются условия для диффузии и подвода реагента.

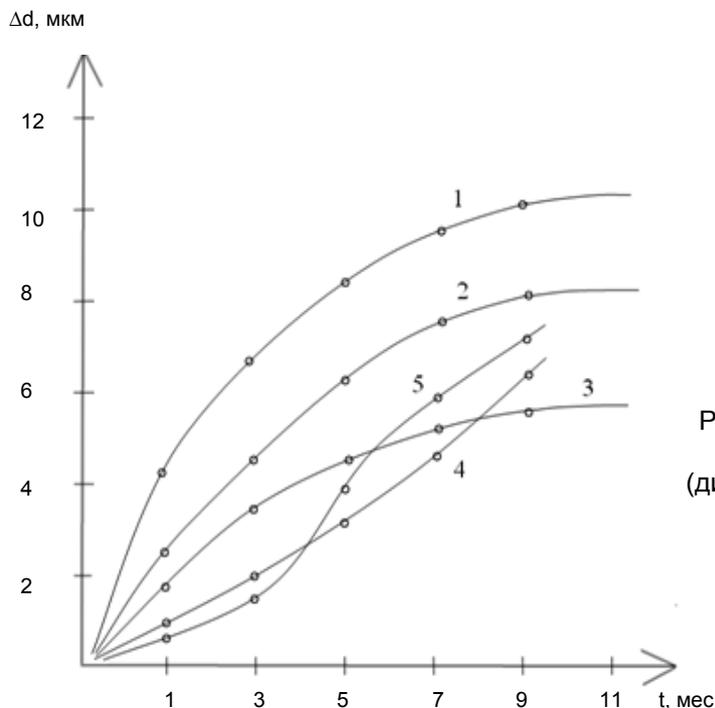


Рис. 2. Толщина корродированного слоя стеклянных гранул в бетоне (диаметр гранул: 1 – 200 мкм; 2 – 100 мкм; 3 – 50 мкм; 4 – 10 мкм; 5 – 5 мкм)

Наличие пустот, пор, капилляров и микротрещин увеличивает удельную поверхность, создавая на ранних стадиях процесса условия для проникновения в них жидкости и пара (капиллярный подсос). Накопление в порах проникающего материала, в том числе продуктов реакции матрица – наполнитель, приводит к возникновению напряжений и трещин. На более поздних стадиях (через 5–7 мес) процесс коррозии замедляется и прекращается.

В порах диаметром 2–50 нм имеет место кнудсеновская диффузия – перенос газов через сквозные поры в твердых телах при относительно малых давлениях газа или размерах пор [8]. Коэффициент кнудсеновской диффузии D_k определяется соотношением Эйнштейна – Смолуховского:

$$D_k = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6Nt} \cdot \sum_{i=1}^N (r_i(t) - r_i(0))^2,$$

где N – количество частиц; $r_i(0)$, $r_i(t)$ – радиус i -й частицы соответственно в начальный и конечный момент времени t .

Уравнение Кнудсена имеет вид

$$q = 1,066 \frac{r\varepsilon}{x} \left(\frac{ME}{RT} \right)^{1/2} (P_1 - P_2),$$

где q – поток вещества (реагента); r – радиус пор; ε – пористость материала (наполнителя); x – коэффициент извилистости пор; M – молекулярная масса; E – энергия активации реакции; R – газовая постоянная; T – температура; P_1 , P_2 – давление смеси соответственно на входе и выходе из пор.

При большой величине пор реализуется вязкое течение, описываемое уравнением Пуазейля:

$$q = 0,125 \frac{r^2 \varepsilon}{x} \frac{MP_{cp}}{\eta RT} (P_1 - P_2),$$

где P_{cp} – давление смеси веществ, поступающих в пору; η – вязкость.

В этом случае диффузия протекает по второму закону Фика, связывающему пространственное и временное изменение концентрации:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2},$$

где C – концентрация; t – время; D – коэффициент диффузии.

В пуазейлевской области процесса диффундирующие ионы ударяются о стенки поры. Длина их пробега сравнима с диаметром пор.

Наличие диполей молекул воды – дополнительный фактор концентрации в порах продуктов реакций и матричного вещества. Дипольная вода отличается повышенными плотностью и вязкостью, а следовательно, повышенной упругостью и оказывает на трещины расклинивающее действие при толщине полимолекулярного слоя $3 \cdot 10^{-5}$ см. Толщина адсорбированного слоя $1,5 \cdot 10^{-5}$ см. В капиллярах $d = 2 \cdot 10^{-5}$ см, $P = 4,9 \cdot 10^6$ Па.

Разрушению материала способствует и воздействие отрицательных и переменных температур. В капиллярах диаметром $2 \cdot 10^{-5}$ см вода замерзает при температуре -25 °С; в крупных порах вода минерализованная, и замерзает она при температуре ниже 0 °С. Однако при замерзании и разморзании воды (растворов солей) крупные поры компенсируют расширение продуктов реакций в мелких порах, и возникающие напряжения релаксируются за счет крупных пор. При высыхании воды возникают значительные напряжения усадки, которые также компенсируются за счет свободного объема крупных пор.

Таким образом, при использовании вспененных стеклянных и керамических наполнителей процессы, связанные с химическими реакциями коррозии, теряют активность, набухание и усадка компенсируются, и прочность бетонных конструкций не снижается, т. е. коррозия останавливается. Поры пеностекла заполняются продуктами реакции коррозии бетона (диффузия ионов реагентов прекращается), а возникающие напряжения компенсируются.

В НИИЖБе были проведены сравнительные испытания в 1 М растворе гидроксида натрия различных пород тяжелого заполнителя и керамзитового гравия одиннадцати заводов России с целью определения их потенциальной реакционной способности и деформации [9]. При содержании в керамзитовом гравии девяти заводов от 100 до 201 ммоль/л растворенного SiO_2 разрушения керамзитобетона отсутствовали.

При испытании наполнителя из гранулированного пеностекла марки ММС применяли фракции 0–1,25, 1,25–2,5, 2,5–5,0 и 5,0–10,0 мм. Содержание растворимого в щелочах диоксида кремния определяли весовым методом в соответствии с требованиями п. 4.22.2.4 ГОСТ 8269.0-97. Выявлена однородность химического состава различных фракций гранулированного пеностекла. Максимальное расхождение результатов по содержанию растворимого SiO_2 составило 1997,2 и 1852,3 ммоль/л, или 7%. В неповрежденных гранулах пеностекла содержалось 1021,3 ммоль/л растворимого SiO_2 .

Ускоренные испытания по определению относительной деформации образцов из композиционного бетона на основе цемента и гранулированного пеностекла проводили на образцах-балочках размером 25х25х254 мм. При этом использовали композиционный бетон двух составов:

1 – бетон класса прочности В2 плотностью 704 кг/м^3 при соотношении пеностекла и цемента 0,8:1;

2 – бетон класса прочности В3,5 плотностью 893 кг/м^3 при соотношении пеностекла и цемента 0,57:1.

Образцы погружали в 1 М раствор гидроксида натрия при температуре 80 °С, затем в течение 15 сут в одно и то же время снимали показатели длины образцов. Точность снятия показателей проверяли по контрольному стержню путем измерения его длины до и после испытания образцов. Измерение деформации образцов производили в течение 30 с в горячем состоянии сразу же после извлечения их из емкости.

В соответствии с требованиями ГОСТ 8269.0-97 заполнитель считается нереакционно-способным по отношению к щелочам цемента, если в процессе испытаний величина деформации расширения образцов в растворе гидроксида натрия составляет менее 0,1% при условии, что последний результат испытаний отличается от трех предшествующих не более чем на 15%. К моменту окончания испытаний величина деформации бетона состава 1 была равна

0,079%, а бетона состава 2 – 0,070%. Последний результат испытаний бетона состава 1 отличался от трех предшествующих на 2,6%, а бетона состава 2 – на 5,7%.

Таким образом, на основании результатов испытаний сделан вывод о том, что гранулированное пеностекло, используемое в качестве наполнителя, не вызывает деформаций, превышающих критическое значение 0,1%. Наиболее вероятная причина отсутствия опасных деформаций – высокая пористость гранул из пеностекла. Образующийся щелочно-силикатный гель занимает объем внутри гранулы и не создает внутренних напряжений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дулеба М. Т. Синтез и исследование стекол, устойчивых в среде твердеющего портландцемента: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Киев, 1973. – 16 с.
2. Рабинович Ф. Н. Композиты на основе дисперсно-армированных бетонов. – М.: Изд-во Ассоциации строительных вузов, 2004. – 560 с.
3. Брыков А. С. Щелочно-силикатные реакции и коррозия бетонов. – СПб.: Изд-во СПбГТИ (ТУ), 2009. – 27 с.
4. Данилова С. Т., Леута Г. В. Об оценке химической устойчивости стекловолокна в портландцементной матрице // Стекло: Тр. ГИСа. – М., 1985. – С. 30–37.
5. Коррозия бетона и железобетона. Методы их защиты / В. М. Москвин, Ф. М. Иванов, С. Н. Алексеев [и др.]. – М.: Стройиздат, 1980. – 536 с.
6. Физико-химические основы композиции неорганическое вяжущее – стекловолокно / А. А. Пашенко, В. П. Сербин, В. С. Клименко [и др.]. – Киев: Вища школа, 1979. – 223 с.
7. Беляков А. В. Коррозионная стойкость тугоплавких неметаллических и силикатных материалов. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2008. – 159 с.
8. Malek K., Coppens M. O. Knudsen self and Fickian diffusion in rough nanoporous media // Journal of Chemical Physics. – 2003. – Vol. 5, is. 119. – P. 2801–2811.
9. Розенталь Н. К., Любарская Г. В., Чехний Г. В. Цементные бетоны с повышенной коррозионной стойкостью // Долговечность и защита конструкций от коррозии: Матер. междунар. конф. – М., 1999. – С. 196–205.

ТВЕРДЕНИЕ МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ ИЗВЕСТКОВО-КВАРЦЕВЫХ ВЯЖУЩИХ В УСЛОВИЯХ ПРОПАРИВАНИЯ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

***И. Н. Тихомирова, А. В. Макаров (Makarov_OTC@bk.ru),
РХТУ им. Д. И. Менделеева, г. Москва***

Ключевые слова: кварц, известь, гидросиликаты кальция, механоактивация, известково-кремнеземистые вяжущие

Key words: quartz, lime, hydrosilicates calcium, mechanical activation, lime-silica binder

В настоящее время особую актуальность приобретают разработка безобжиговых вяжущих и производство строительных материалов на их основе [1]. Это связано с необходимостью экономии энергоресурсов и более широкого использования местных вяжущих. Одно из перспективных направлений повышения реакционной способности сырьевых смесей для производства силикатных материалов и изделий на их основе предусматривает применение различных способов активации сырьевых смесей, прежде всего содержащих кварц, что позволяет повысить степень превращения в реакциях синтеза фаз и снизить энергетические затраты на их осуществление. С точки зрения производителей весьма интересен процесс механической активации сырьевых смесей ввиду его относительной простоты и высокой эффективности. Цель работы – исследование влияния механоактивации при совместном сухом помоле кварца и извести на прочность силикатного камня, получаемого в процессе гидротермальной обработки пропариванием при температуре 95–98 °С.

Для измельчения применяли виброистиратель непрерывного действия ЦЭМ-7в, предназначенный для механической активации твердых тел и их тонкого измельчения (не менее

20 мкм для кварца). Мелющие тела в камерах данного агрегата перемещаются по эллиптическим орбитам с центробежным ускорением 10 g. Были исследованы две смеси, различающиеся количеством активного СаО в их составе – смеси В-серии с содержанием извести 30% и смеси Д-серии с содержанием извести 10%. После совместного помола кварца и извести определяли содержание активной извести в порошках титрованием, а затем производили их гашение водой с учетом реальной активности вяжущих после помола. Полученную массу увлажняли до формовочной влажности 8 мас. % и формовали образцы-балочки размером 60x12x12 мм методом прессования при давлении 10 МПа. Максимальное время пропаривания образцов составляло 26 ч. В ходе пропаривания отбирали пробы для определения предела прочности при изгибе и сжатии, а также количества прореагировавших кремнезема и извести.

Для количественного анализа механоактивированных смесей и пропаренных образцов использовали комплексный метод анализа высокополимеризованных силикатов (рис. 1), предусматривающий обработку образцов 0,15 н холодной соляной кислотой в течение получаса с последующей фильтрацией раствора. В фильтрате определяли концентрацию кислоторастворимого кремнезема и масс-молекулярное распределение (ММР) кремнекислородных анионов (ККА) гидросиликатов кальция (ГСК) методом фотометрирования кремнемолибденовых комплексов [2]. Нерастворимый остаток – псевдоморфоз (ПМ) представляет собой зерна кварца с аморфизованной оболочкой, которая не в состоянии перейти в раствор при кислотной обработке из-за очень высокой степени полимеризации анионов и значительной прочности сцепления с зерном. ПМ подвергали дифференциальному термическому и химическому анализу. Полученные данные позволили рассчитать количественное соотношение кварца и кремнезема новообразований, основность анионов по катионам кальция и водороду, а также суммарную основность ККА. Кроме того, были установлены мольные отношения CaO/SiO_2 (C/S), $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ (H/S) и массовая доля новообразований.

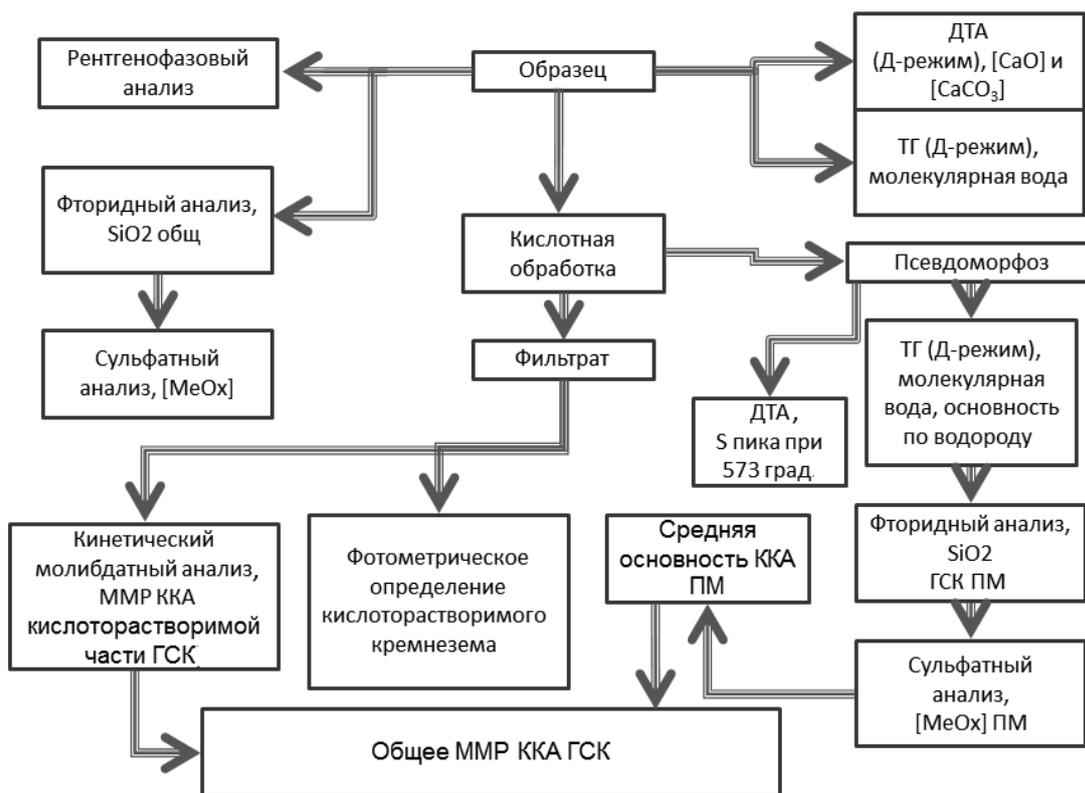


Рис. 1. Блок-схема комплексного анализа высокополимеризованных силикатов и гидросиликатов кальция

Важнейшие характеристики исследованных сырьевых смесей (табл. 1) дают основание сделать вывод о том, что при совместном помоле кварца и извести количество свободного СаО заметно снижается вследствие активного протекания твердофазовых механохимических реакций.

Основные характеристики исследованных сырьевых смесей

Образец	Удельная поверхность, см ² /г	Активность вяжущего до и после помола, %	Количество новообразований, %	Содержание кислото-растворимого кремнезема, %	Средняя степень полимеризации ККА	Отношения в новообразованиях	
						C/S	H/S
В-серии	8200	30; 24,55	33,15	0,45	46300	0,56	0,91
Д-серии	8800	10; 4,8	23,58	0,25	27800	0,08	0,79

В виброистирателе на зернах кварца формируется квазиаморфный поверхностный слой, в составе которого помимо кремнезема фиксируется определенное количество ионов кальция; кроме того, при гашении смеси водой слой гидратируется (преимущественно с поверхности). Количество этих квазифаз на поверхности кварца значительно и зависит от исходного содержания извести: для смеси активностью 10% (Д-серия) оно составляет примерно 23%, а для смеси активностью 30% (В-серия) – 33% от массы образца. Однако эти новообразования имеют крайне низкое отношение C/S: от 0,08 для смеси Д-серии до 0,56 для смеси В-серии. Отношение H/S в слое изменялось от 0,8 до 0,9. Степень полимеризации ККА очень высока – несколько десятков тысяч. По данному показателю можно оценить усредненный размер блоков аморфизованного кремнезема (количество кремнекислородных тетраэдров), на которые разделяется слой линейными дефектами, возникающими при механоактивации (в основном по ним происходит диффузия ионов кальция в глубь зерна). Анализ показывает, что при невысоком содержании извести в исходной смеси на поверхности кварца возникает более тонкий и более мелкоблочный аморфизованный слой, чем при использовании вяжущего с обычной активностью.

Твердеют исследуемые смеси также по-разному (рис. 2). Скорость набора прочности в обоих случаях достаточно высока, причем до 5 ч низкоактивная смесь твердеет быстрее, нежели смесь с более высоким исходным содержанием извести. В период с 5 до 12 ч скорость набора прочности для вяжущего Д-серии заметно снижается, а для более активного вяжущего В-серии, наоборот, возрастает. К 25 ч формируется камень с достаточно высокими прочностными показателями для обеих сырьевых смесей (предел прочности при сжатии 50–65 МПа, при изгибе – 10–12 МПа), однако дальнейшее пропаривание приводит к некоторому спаду прочности.

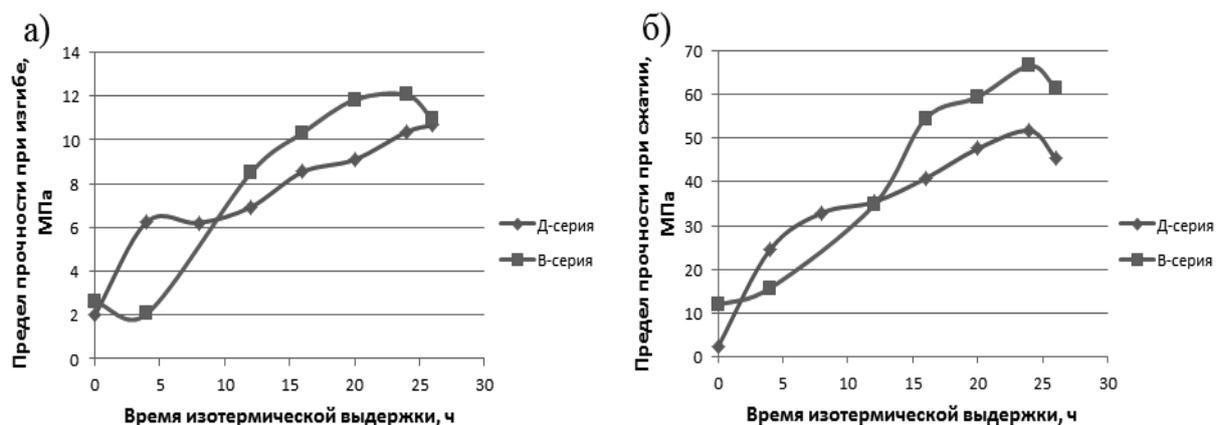


Рис. 2. Изменение предела прочности полученных материалов при изгибе (а) и сжатии (б) в зависимости от времени изотермической выдержки

На рис. 3 представлены графики зависимости связывания извести и кремнезема в новообразованиях от времени изотермической выдержки образцов вяжущих, а на рис. 4 – данные об изменении количества новообразований (в % от массы образца), а также отношений C/S и H/S в них в зависимости от времени изотермической выдержки. Точки, соответствующие вре-

мени изотермической выдержки 0 ч, характеризуют сырьевую смесь после совместного помола компонентов.

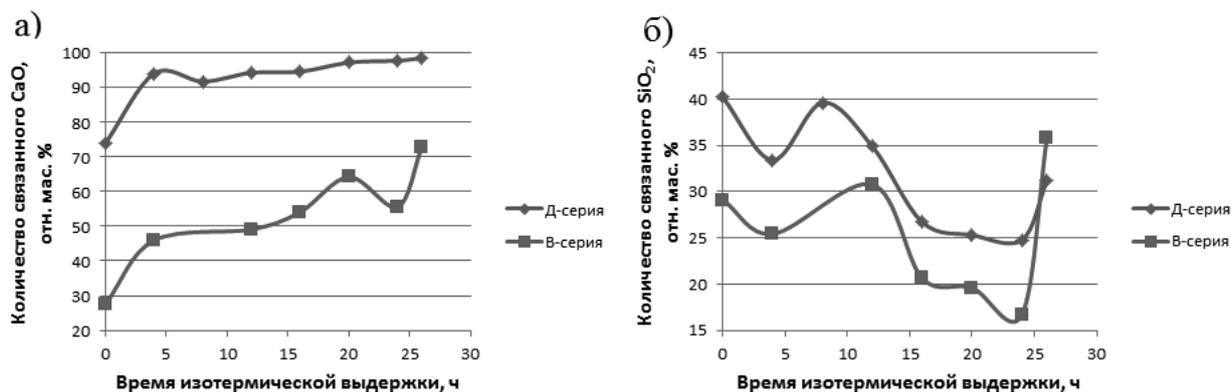


Рис. 3. Зависимость количества связанных в новообразования извести (а) и кремнезема (б) от времени изотермической выдержки

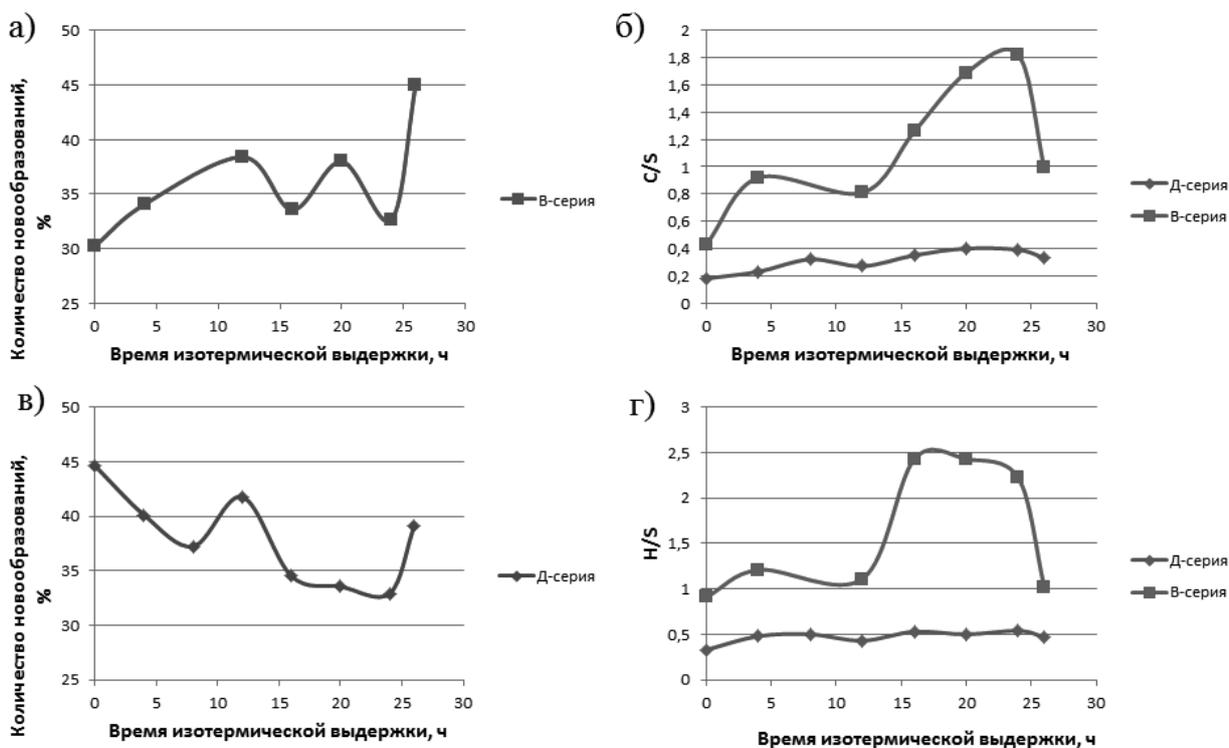


Рис. 4. Изменение количества новообразований (а, в), отношений C/S (б) и H/S (г) в зависимости от времени изотермической выдержки

Анализируя весь комплекс полученных экспериментальных результатов, можно предложить следующую их интерпретацию. Образцы, полученные прессованием гашеных механоактивированных смесей, представляют собой конгломерат зерен кварца, на которых имеется достаточно мощный слой аморфной квазифазы неоднородного состава. Содержание ионов кальция и воды уменьшается по направлению от поверхности в глубь гранулы. Сам слой разделен на отдельные блоки дислокационными дефектами; ионы кальция, перемещаясь по ним, в наиболее энергетически выгодных положениях образуют химические связи Ca–O–Si с кремнеземом, находящимся на поверхности блоков. При этом отдельные частицы песка соприкасаются именно этими аморфизованными оболочками. Частицы свободной извести могут размещаться на поверхности песка (покрывающий компонент) или в межзерновом пространстве песчаного каркаса (при ее избытке).

При твердении таких образцов в условиях пропаривания формирование структуры искусственного камня всецело определяется теми процессами, которые протекают в аморфизованных оболочках. В ходе гидротермальной обработки в процессе формирования структуры активно включается вода, которая в твердеющих образцах находится в капельно-жидком состоянии. В ней растворяется свободная известь в соответствии с ее произведением растворимости при данной температуре, что приводит к повышению рН среды. Если протекающие при совместном сухом помоле механохимические процессы можно описать как твердофазовые реакции со своими особенностями, то при пропаривании имеют место гетерофазные процессы, в которых участвуют гидратированные ионы кальция и гидроксильные анионы. Следует отметить, что все измеренные параметры представляют собой усредненные показатели, учитывающие как состав исходной квазиаморфной оболочки на зернах кварца, возникающей при помоле, так и состав тех новообразований, которые появляются при твердении, поскольку количественно разделить их при использовании данного метода анализа чрезвычайно трудно.

В первые 5 ч пропаривания происходит снижение доли кремнезема в новообразованиях, что, по-видимому, связано с процессами перехода в жидкую фазу первых внешних слоев квазиаморфной оболочки, которая более насыщена ионами кальция, более гидратирована и, таким образом, более способна к растворению. Правда, доля связанного кремнезема при этом снижается незначительно (примерно на 5%), поскольку при температуре пропаривания скорость его растворения невелика. Одновременно возрастает доля извести, связанной в новообразованиях, что можно объяснить двумя процессами – активной диффузией ионов кальция в более глубокие слои квазиаморфного слоя и связыванием извести за счет взаимодействия с растворенным кремнеземом по мере его накопления в жидкой фазе. Вполне вероятно, что оба процесса могут происходить одновременно. В этот период наблюдается некоторое повышение отношения C/S: для образцов В-серии до значений, близких к 1, а для образцов Д-серии – до 0,5. Увеличивается также и отношение H/S. Количество новообразований, представляющих собой сумму CaO, SiO₂ и химически связанной воды, изменяется по-разному. Для низкоактивного вяжущего Д-серии оно снижается, т. е. происходит преимущественно растворение наружных слоев оболочек. Как указывалось выше, структура слоя такого вяжущего представлена более мелкими блоками, в большей степени склонными к переходу в раствор. Для образцов В-серии с исходным содержанием извести 30% эта величина возрастает, что обусловлено более высоким градиентом концентраций ионов кальция и, следовательно, большей скоростью диффузии внутрь аморфизованного слоя. Это, в свою очередь, приводит к разрыхлению слоя и увеличению его толщины.

В дальнейшем вплоть до 12 ч изотермической выдержки количество новообразований возрастает, увеличиваются доли связанных кремнезема и извести, однако соотношения скоростей их связывания таковы, что отношения C/S и H/S почти не изменяются для образцов обеих серий. Иными словами, в этот период в процессе перераспределения вещества внутри слоя достигается некое равновесное состояние, при котором характер фаз зависит прежде всего от исходной активности смеси: для образцов В-серии C/S ≈ 0,8, H/S ≈ 1, а для образцов Д-серии C/S ≈ 0,3, H/S ≈ 0,5. К 12 ч количество новообразований достигает локального максимума (≈ 40%) и становится одинаковым для образцов обеих серий; в это же время уравниваются и прочностные показатели, несмотря на разный вещественный состав оболочек. Это позволяет предположить, что на данном этапе формирования структуры силикатного камня более значимым фактором является площадь контакта зерен, которая при равенстве их исходных размеров (изначально обе смеси характеризовались примерно одинаковыми удельной поверхностью и гранулометрическим составом) определяется толщиной оболочки квазиаморфной фазы. Если принять, что плотности оболочек для этих серий различаются незначительно, то определяющим становится количество новообразований.

На следующем этапе (12–25 ч изотермической выдержки) различия при твердении образцов сравниваемых серий становятся существенными. Для образцов Д-серии растворение оболочки приводит к снижению доли связанного кремнезема и повышению его концентрации в жидкой фазе, однако концентрация ионов кальция в растворе в этом случае низка, поскольку почти все они к этому времени уже вошли в состав оболочки. В результате из раствора в качестве дополнительного связующего могут выделяться только очень низкоосновные ГСК, для которых отношения C/S и H/S мало отличаются от основности и водосодержания оболочки. Судя по тому, что количество новообразований несколько снижается (всего на 5–7%),

сквозьрастворный механизм фазообразования если и имеет место, то в небольшом объеме. Однако прочностные показатели продолжают возрастать, но с меньшей и достаточно постоянной скоростью. Связывание извести также протекает с постоянной и невысокой скоростью, и к 26 ч она полностью входит в состав новообразований. Увеличение прочности камня на этом этапе может быть также связано с упрочнением межзерновых контактов за счет повышения степени кристалличности новообразований.

Для образцов В-серии растворение поверхностных слоев оболочек и перевод кремнезема в раствор происходят примерно так же, как и для образцов Д-серии, однако концентрация извести в жидкой фазе в этом случае выше (в начале данного периода доля свободной извести составляет примерно 50%). В результате создаются условия для активного формирования дополнительного количества связующего вещества по сквозьрастворному механизму. Из жидкой фазы выделяются аморфные ГСК с основностью от 1 до 1,8, для которых отношение Н/С изменяется незначительно и составляет 2,4–2,5. Фазы такого состава в большей мере соответствуют тем, что образуются в известково-кварцевом вяжущем при автоклавном твердении. Эти фазы формируются в межзерновом пространстве, внося дополнительный вклад в создание более плотной и прочной структуры. Для образцов данной серии скорость набора прочности в период с 12 до 25 ч выше, чем для образцов Д-серии. Однако при наличии свободной извести в системе эти фазы нельзя считать устойчивыми. Такой вывод следует из того, что к 26 ч изотермической выдержки состав продуктов твердения изменяется – отношения С/С и Н/С снижаются примерно до 1, а перекристаллизация вызывает уменьшение прочности. Это может продолжаться до тех пор, пока не произойдет связывание всей извести и не сформируются равновесные фазы. Между тем увеличивать длительность пропаривания свыше суток экономически невыгодно.

На рис. 5 приведены результаты термографического исследования, а в табл. 2 – данные рентгенофазового анализа образцов после 26 ч изотермической выдержки.

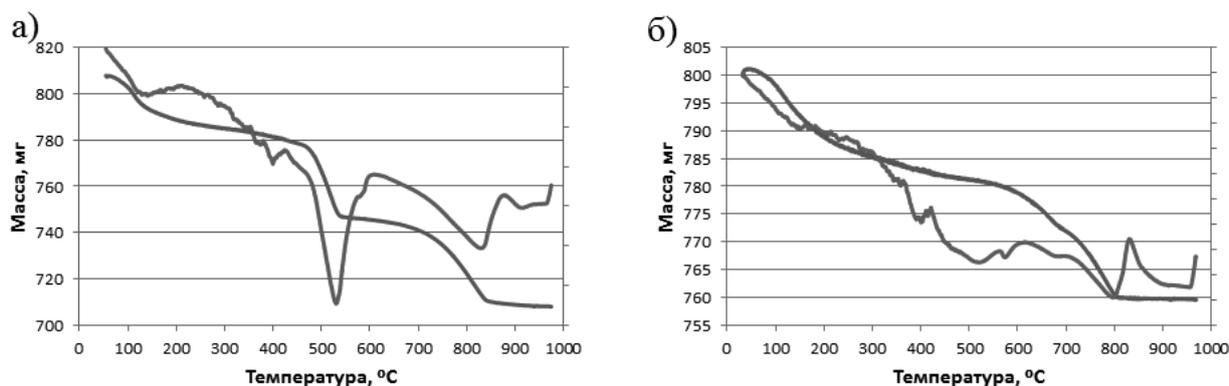


Рис. 5. Дериватограммы образцов В-серии (а) и Д-серии (б), пропаренных в течение 26 ч при температуре 95–98 °С

Таблица 2

Фазы, выявленные при качественном рентгенофазовом анализе образцов, пропаренных в течение 26 ч

Образец	Межплоскостное расстояние, Å	Вещество
В-серии	4,223, 3,323, 2,447, 2,229, 2,121, 1,975, 1,813, 1,668, 1,657	β -SiO ₂
	2,617, 1,920, 1,791, 1,682	Ca(OH) ₂
	3,022, 2,274, 2,088, 1,872	CaCO ₃
Д-серии	4,227, 3,326, 2,448, 2,274, 2,229, 2,121, 1,974, 1,813, 1,668, 1,656 3,024	β -SiO ₂ CaCO ₃

На всех термограммах присутствует большое количество эндозффектов в интервале 100–420 °С, соответствующих удалению физически, адсорбционно и химически связанной воды. Эндозффекты при 520 и 575 °С вызваны процессами дегидратации портландита и поли-

морфного перехода β-кварца в α-кварц. Мощный эндоэффект при 800–820 °С можно отнести к процессу разложения частично закарбонизированных аморфных ГСК. Слабый эндоэффект при 890 °С обусловлен разложением карбоната кальция. Экзоэффект при 840–870 °С связан с топотактическим переходом аморфных низкоосновных ГСК в волластонит. Практически все дифракционные отражения соответствуют низкотемпературной модификации кварца, а также кальциту и портландиту.

Таким образом, результатом выполненной работы стало получение силикатного строительного материала гидротермального твердения с высокими показателями механической прочности. Механоактивация известково-кварцевой смеси позволяет перейти от автоклавной технологии твердения к пропариванию без ухудшения строительно-технических свойств материала. Рассмотрен механизм твердения механоактивированных известково-кварцевых смесей разной активности в условиях пропаривания. Представленные результаты позволяют сделать вывод о значительном влиянии состава сырьевой смеси на количество и структуру получаемых при твердении вяжущего новообразований. Установлено, что практически все гидросиликатные новообразования имеют рентгеноаморфный характер.

ЛИТЕРАТУРА

1. Talling B., Krivenco P. Blast furnace slag – the ultimate binder [Электронный ресурс]. <http://www.sciencedirect.com> (дата обращения: 15.10. 2010).
2. Шабанова Н. А., Попов В. В., Саркисов П. Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов. – М.: Академкнига, 2007. – С. 179–184.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОДНОРОДНОСТИ СТЕКОЛЬНОЙ ШИХТЫ

***С. В. Мулеванов (smulevanov@mail.ru), В. М. Нарцев, Н. В. Осипенко,
БГТУ им. В. Г. Шухова, г. Белгород***

Ключевые слова: стекольная шихта, коэффициент однородности, рентгенофлуоресцентный анализ, дисперсионный анализ

Key words: glass batch, homogeneity coefficient, X-ray fluorescence analysis, variance analysis

Необходимое условие повышения качества стеклянных изделий – достижение высокой химической однородности шихты. При недостаточной однородности стекольной шихты замедляется процесс стеклообразования и появляются локальные неоднородности химического состава расплава, что приводит к возникновению различных пороков – преимущественно свиелей и шихтных камней.

Для обеспечения необходимой однородности шихты следует контролировать отклонения концентрации ее компонентов на всех стадиях приготовления и транспортировки стекольной шихты. В практике отечественных производителей стекла наиболее широкое распространение получила оценка однородности по результатам химического анализа шихты, которая включает методики определения содержания углекислого натрия, карбонатов кальция и магния, а также метод Лахти (определение нерастворившегося в кислоте остатка).

При определении содержания углекислого натрия охлажденную после кипячения в дистиллированной воде навеску шихты титруют 1 N раствором HCl по фенолфталеину до обесцвечивания раствора. Для определения содержания карбонатов кальция и магния в раствор, оставшийся после титрования Na₂CO₃, добавляют 1 N раствор соляной кислоты и нагревают с целью разложения CaCO₃ и MgCO₃. Охладив раствор до комнатной температуры, оттитровывают избыток HCl раствором NaOH в присутствии индикатора бромфенолового голубого. Метод Лахти заключается в растворении пробы шихты в соляной кислоте, отделении нерастворившегося остатка и его взвешивании. На основе результатов проведенных анализов делают вывод о степени однородности шихты по отклонению содержания анализируемого компонента от заданного рецепта в трех пробах [1]:

**Категория однородности
стекольной шихты**

**Отклонение от
заданного рецепта, мас. %**

1	0–0,20
2	0,21–0,40
3	0,41–0,60
4	0,61–0,80
5	0,81–1,0

Небольшая величина различий между результатами анализа частных проб указывает на высокое качество стекольной шихты по показателю однородности. Чувствительность перечисленных методов не превышает 0,20 мас. %, что принципиально не позволяет оценивать однородность шихты в 1-й категории качества. Помимо низкой чувствительности традиционные аналитические методы отличаются трудоемкостью и требуют немалых затрат времени. В этом отношении более перспективны физико-химические методы, в частности, измерение электропроводности (кондуктометрия) щелочных растворов, полученных выщелачиванием стекольной шихты [2].

При наличии в шихте компонентов, содержащих калий, однородность можно определять радиометрическим методом [3]. Природный химический элемент калий кроме стабильных изотопов ^{39}K и ^{41}K содержит β -радиоактивный изотоп ^{40}K . Содержание калия в анализируемой пробе устанавливают по его активности в 0,05 М растворе с помощью градуировочного графика, отражающего зависимость концентрации элемента от активности пробы. Радиометрический метод контроля однородности шихты характеризуется большей экспрессностью и точностью, чем химические методы.

Метод рентгенофлуоресцентного анализа, получивший широкое распространение в современном производстве стекла [4], может быть успешно использован и при определении однородности шихты. Он основан на регистрации и анализе характеристического рентгеновского излучения (флуоресценции) химических элементов, входящих в состав компонентов шихты. Интенсивность линий рентгеновской флуоресценции определяется содержанием анализируемого элемента и его атомной массой. Для точного выявления анализируемого элемента строится градуировочный график по результатам калибровки спектрометра с применением стандартных образцов.

Для установления однородности методом рентгенофлуоресцентного анализа в стекольную шихту вводят трассеры (индикаторы), содержание которых определяют в различных точках контроля. В качестве трассеров целесообразно использовать элементы с порядковыми номерами 20–56. Применение легких элементов с порядковыми номерами меньше 20 сопряжено с тем, что на спектр большое влияние оказывает атмосфера, поэтому возникает необходимость в вакуумной откачке воздуха либо продувке камеры гелием, а это существенно усложняет анализ. Тяжелые элементы испускают кванты с более высокой энергией, однако для их регистрации приходится использовать более сложные детекторы с высоким разрешением по энергии. С учетом стоимости и доступности наиболее перспективными трассерами следует признать Са, Zn и Ва.

Для обработки экспериментальных данных наиболее эффективен метод дисперсионного анализа [5]. Суть нового метода заключается в том, что на стадии приготовления в стекольную шихту вводят 100 ppm (0,01%) трассера. При анализе однородности шихты после ее перемешивания из разных участков смесителя с помощью щупа отбирают пять проб, причем масса одной пробы должна составлять 0,002% от массы загрузки. Пробы из поверхностного слоя шихты не отбирают вследствие повышенного содержания в них легких компонентов. Для получения достоверных результатов максимальная масса всех частных проб не должна превышать 0,03% от массы загрузки (около 15 проб).

При исследовании кинетики перемешивания шихты пробы обычно отбирают из смесителя с интервалом в 1 мин. Далее каждую пробу делят на четыре части и, таким образом, выполняют анализ 20 образцов. Это необходимо для оценки воспроизводимости результатов рентгенофлуоресцентного анализа.

На основе полученных экспериментальных данных рассчитывают коэффициент вариации VC , с помощью которого оценивают однородность шихты. Пример расчета коэффициента вариации по результатам анализа содержания трассера в сухой шихте после перемешивания в барабанном смесителе в течение 2 мин рассмотрен ниже.

Результаты анализа содержания трассера в пяти пробах, каждая из которых была разделена на четыре части, представлены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Результаты анализа содержания трассера ZnO

Часть пробы	Содержание трассера, ppm				
	проба 1	проба 2	проба 3	проба 4	проба 5
1	97,0	103,0	106,0	96,0	93,0
2	98,0	102,0	105,0	97,0	94,0
3	98,0	102,0	105,0	95,0	92,0
4	96,0	103,0	105,0	95,0	93,0

По экспериментальным данным, приведенным в табл. 1, рассчитывают основные статистические параметры распределения содержания трассера: средние арифметические, отклонения от средних арифметических, квадраты отклонений и суммы квадратов отклонений (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Статистические параметры распределения содержания трассера внутри проб

Статистические параметры	Содержание трассера, ppm				
	проба 1	проба 2	проба 3	проба 4	проба 5
\bar{x} (средн. арифм.)	97,25	102,50	105,25	95,75	93,00
$(x_i - \bar{x})$	- 0,25	0,50	0,75	0,25	0,00
	0,75	- 0,50	- 0,25	1,25	1,00
	0,75	- 0,50	- 0,25	- 0,75	- 1,00
	- 1,25	0,50	- 0,25	- 0,75	0,00
$(x_i - \bar{x})^2$	0,06	0,25	0,56	0,06	0,00
	0,56	0,25	0,06	1,56	1,00
	0,56	0,25	0,06	0,56	1,00
	1,56	0,25	0,06	0,56	0,00
$\Sigma(x_i - \bar{x})^2$	9,25				

Результаты расчета статистических параметров распределения содержания трассера по всей выборке приведены в табл. 3.

Т а б л и ц а 3

Статистические параметры распределения содержания трассера по всей выборке

Статистические параметры	Содержание трассера, ppm				
	проба 1	проба 2	проба 3	проба 4	проба 5
\bar{x} (средн. арифм.)	98,8				
$(x_i - \bar{x})$	- 1,75	4,25	7,25	- 2,75	- 5,75
	- 0,75	3,25	6,25	- 1,75	- 4,75
	- 0,75	3,25	6,25	- 3,75	- 6,75
	- 2,75	4,25	6,25	- 3,75	- 5,75
$(x_i - \bar{x})^2$	3,06	18,06	52,56	7,56	33,06
	0,56	10,56	39,06	3,06	22,56
	0,56	10,56	39,06	14,06	45,56
	7,56	18,06	39,06	14,06	33,06
$\Sigma(x_i - \bar{x})^2$	411,8				

Далее определяют статистические параметры распределения содержания трассера между пробами. Сумму квадратов линейных отклонений между пробами рассчитывают по формуле

$$\sum (x_i - \bar{x})^2_{\text{(между пробами)}} = \sum (x_i - \bar{x})^2_{\text{(по всей выборке)}} - \sum (x_i - \bar{x})^2_{\text{(внутри проб)}}. \quad (1)$$

Число степеней свободы f устанавливают по формуле

$$f = n - 1, \quad (2)$$

где n – количество проб.

Дисперсию S^2 определяют по формуле

$$S^2 = \sum (x_i - \bar{x})^2 / f, \quad (3)$$

а стандартное отклонение S – по формуле

$$S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{f}}. \quad (4)$$

Результаты расчета степеней свободы, дисперсии и стандартного отклонения по всей выборке, внутри проб и между пробами приведены в табл. 4.

Т а б л и ц а 4

Результирующие статистические параметры

Результаты расчета	Сумма квадратов отклонений $\sum (x_i - \bar{x})^2$	Степень свободы f	Дисперсия S^2	Стандартное отклонение S
По всей выборке	411,8	19,0	21,7	4,7
Внутри проб	9,3	15,0	0,6	0,8
Между пробами	402,5	4,0	100,6	10,0

Коэффициент вариации (показатель степени однородности шихты) рассчитывают по формуле

$$VC = \frac{S_{\text{(между пробами)}}}{X_{\text{(по всей выборке)}}} \cdot 100\%; \quad (5)$$

$$VC = \frac{10}{98,8} \cdot 100\% = 10\%.$$

Показатель VC однозначно характеризует однородность шихты при условии, что погрешность химического анализа существенно ниже, чем отклонения результатов анализа между пробами. Проверка этого условия выполнена по критерию Фишера F , который определяется путем отнесения дисперсии концентрации трассера между пробами к дисперсии концентрации трассера внутри проб:

$$F = S^2_{\text{(между пробами)}} / S^2_{\text{(внутри проб)}}. \quad (6)$$

При значениях критерия Фишера более 3 можно сделать вывод об адекватности коэффициента вариации по показателю однородности шихты. Для наших условий $F = 100,6/0,6 = 167 > 3$. Аналогично могут быть определены показатели однородности и их изменения на последующих этапах транспортировки и загрузки шихты в стекловаренную печь.

Предлагаемый метод обеспечивает высокую точность и надежность результатов оценки однородности стекольной шихты. Высокая чувствительность метода позволяет оценить однородность в 1-й категории, что создает принципиальную возможность для дальнейшего улучшения качества шихты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Правила технической эксплуатации стеклотарных заводов / Министерство промышленности строительных материалов СССР. – М.: Стройиздат, 1977. – 198 с.
2. Мельниченко Л. Г., Сахаров Б. П., Сидоров Н. А. Технология силикатов. – М.: Высшая школа, 1965. – 250 с.
3. Васильев В. П. Аналитическая химия. Кн. 2. Физико-химические методы анализа. – М.: Дрофа, 2004. – 384 с.

4. Горбачев В. В., Санков В. Е. Особенности рентгеноспектрального анализа стекольной шихты // Исследования по разработке технологии активации сырья и шихты с целью интенсификации стекловарения: сб. науч. тр. – М.: ГИС, 1987. – С. 3–6.
5. Rikken F. Focus on mixer performance and glass batch quality // Glass International. – 2004. – № 5. – P. 76–77.

ВЛИЯНИЕ УГЛЕПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ НА ФОРМОВОЧНЫЕ, СУШИЛЬНЫЕ И ОБЖИГОВЫЕ СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКОЙ МАССЫ

***А. Г. Ткачев, Е. А. Яценко, В. А. Смолий (vikk-toria@yandex.ru),
А. С. Косарев, Е. Б. Дзюба, Южно-Российский государственный
технический университет (Новочеркасский политехнический
институт), Ростовская обл., г. Новочеркасск***

Ключевые слова: отходы угольного производства, шахтные породы, утилизация, строительные материалы, керамическая масса, усадка, водопоглощение, плотность, пористость, прочность
Key words: waste of coal manufacture, mine breeds, recycling, building materials, ceramic weight, shrinkage, water absorption, density, porosity, durability

Отходы угольного производства – остатки деятельности шахт и обогатительных фабрик, попадая в окружающую среду, оказывают негативное влияние на природный ландшафт и здоровье человека. Утилизация углепромышленных отходов ведется крайне медленными темпами, как минимум, на порядок отстающими от темпов их накопления [1, 2]. В ближайшей перспективе доля углеродсодержащих отходов добычи и переработки угля будет неуклонно расти, поскольку энергетическая стратегия России до 2030 г. предполагает значительное увеличение доли угля в топливном балансе страны. По данным Госкомэкологии РФ, на территории Ростовской области ежегодно образуется 7–8 млн. т промышленных отходов, основная часть которых принадлежит предприятиям угледобывающей промышленности Восточного Донбасса. К твердым отходам добычи, обогащения и использования угля относятся свежедобываемые и перегоревшие шахтные породы, а также отходы углеобогачительных фабрик и тепловых электростанций – золошлаки.

Между тем особенности вещественного состава и технологических свойств углепромышленных отходов позволяют рассматривать их как вторичное минеральное сырье, которое может быть успешно использовано для производства строительных материалов в промышленных масштабах [3, 4]. Практика работы многих кирпичных заводов показала, что шахтные породы – отходы угледобычи и углеобогащения – в большинстве случаев могут найти применение в качестве добавок в шихту для изготовления кирпича. Влияние таких добавок на технологические и эксплуатационные свойства готового продукта проявляется по-разному. Если отход не содержит заметного количества углеродсодержащих веществ, то в керамической массе он выполняет роль отошающего компонента, улучшающего сушильные свойства массы. Что касается прочности обожженных образцов, изготовленных с использованием отходов, то изменение данной характеристики предсказать сложно. Это относится и к формовочным свойствам керамической массы [5–9]. Методики расчета численного влияния пород-отходов на технологические свойства и показатели качества готового продукта неизвестны, в связи с чем выявлять это влияние приходится экспериментальным путем. Однако на практике установлено, что в том случае, если глинистое сырье и отход совместно удовлетворяют предъявляемым требованиям, то применять отход наиболее целесообразно при пластическом способе производства кирпича.

Для экспериментального изучения влияния добавок различных отходов углеобогащения на формовочные, сушильные и обжиговые свойства керамической массы в качестве исходного сырья использовали глину Ильичевского месторождения (Ростовская обл.) и ее смеси с разными количествами отходов углеобогащения. Опыт работы Ильичевского кирпичного завода (Ростовская обл., г. Новошахтинск, пос. Ильичевка) свидетельствует о том, что такое сырье вполне пригодно для получения продукции, удовлетворяющей требованиям

ГОСТ 530-2007 «Кирпич и камень керамические. Общие технические условия». Химический состав глины (в мас. %): SiO₂ 58,55, Al₂O₃ + TiO₂ 5,79, Fe₂O₃ + FeO 5,79, CaO 8,77, MgO 2,72, SO₃ 0,35, Na₂O + K₂O 0,45, п.п.п. 9,21. Керамико-технологические свойства глины: оптимальная температура обжига 950 °С, формовочная способность удовлетворительная, формовочная влажность 15,3–16,8%, общая усадка 7,0–8,4%, коэффициент чувствительности к сушке 2,2, водопоглощение 15%, морозостойкость 15 циклов.

В качестве отходов были отобраны четыре вида шахтных пород из района добычи и обогащения угля в окрестностях г. Шахты и пос. Аюта (Ростовская обл.). Два из них (№ 1 и 4) представляли собой негорелую породу, а два других (№ 2 и 3) – горелую. Средний химический состав отобранных проб приведен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав отходов

Номер отхода	Содержание компонентов, мас. %											
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	п.п.п.	Σ
1	49,43	15,71	4,81	1,63	1,69	0,43	0,82	3,45	1,16	0,08	19,59	98,80
2	60,63	18,83	6,01	1,60	1,93	0,20	0,93	3,72	1,58	0,09	2,96	98,48
3	54,93	20,67	5,76	0,57	1,72	0,41	0,89	4,45	0,81	0,04	8,60	98,85
4	54,12	16,43	5,12	1,61	1,86	0,18	0,73	2,97	1,63	0,10	13,86	98,61

Подготовка сырьевых материалов (как глины, так и отходов) заключалась в отборе проб, высушивании их до воздушно-сухого состояния, измельчении и просеивании через сито с ячейками размером 1 мм. Из подготовленных порошков готовили смеси – шихты, в состав которых вводили 10, 20 и 30% отходов каждого вида; контрольным был состав из глины без добавок. Затем смеси затворяли водой до нормальной рабочей консистенции по общепринятой методике [9] и использовали для выявления влияния отходов на свойства массы и обожженного черепка. Важнейшие, определяющие качество производимого кирпича свойства керамической массы, на которые может повлиять введение отхода, – это пластичность, воздушная, огневая и полная усадка, водопоглощение, плотность, открытая пористость и прочность при сжатии.

Число пластичности шихт определяли по ГОСТ 5499-59 (табл. 2). Установлено, что при введении в керамическую массу до 30% отходов всех видов пластичность уменьшается по сравнению с пластичностью глины без добавок незначительно и остается в пределах нормы для формования кирпича пластическим способом.

Таблица 2

Результаты определения числа пластичности

Номер отхода	Количество отхода в шихте, мас. %	Масса навески на границе текучести, г		Масса навески на границе раскатывания, г		Число пластичности
		до сушки	после сушки	до сушки	после сушки	
–	0	10	8	10	11,1	14
1	10	10	8,2	10	9,1	12
1	20	10	8,3	10	9,3	12
1	30	10	8,5	10	9,3	10
2	10	10	8,2	10	9,3	14
2	20	10	8,3	10	9,4	14
2	30	10	8,7	10	9,6	11
3	10	10	8,3	10	9,7	8
3	20	10	8,5	10	9,5	10
3	30	10	8,6	10	9,5	13
4	10	10	8,4	10	9,1	10
4	20	10	8,4	10	9,3	12
4	30	10	8,7	10	9,5	10

Воздушную, огневую и полную усадку устанавливали по методике [9]. Как и предполагалось, воздушная усадка по мере увеличения содержания отходов в массе уменьшается, но незначительно. Это относится и к другим видам усадки – огневой и полной. Таким образом, введение отходов во всем исследованном диапазоне содержания оказывает благоприятное влияние на данные характеристики керамической массы.

Водопоглощение, плотность и открытую пористость определяли по ГОСТ 7025-91 «Кирпич и камни керамические и силикатные. Методы определения водопоглощения, плотности и контроля морозостойкости», а прочность при сжатии – по ГОСТ 8462-85 «Материалы стеновые. Методы определения пределов прочности при сжатии и изгибе». Результаты испытаний образцов, обожженных при температуре 950 и 1000 °С, представлены на рис. 1–8 (■ – отход № 1; ■ – отход № 2; ■ – отход № 3; ■ – отход № 4).

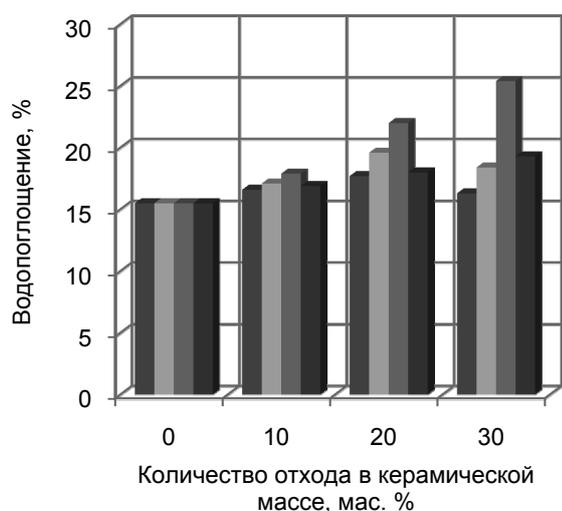


Рис. 1. Водопоглощение кирпича, обожженного при 950 °С

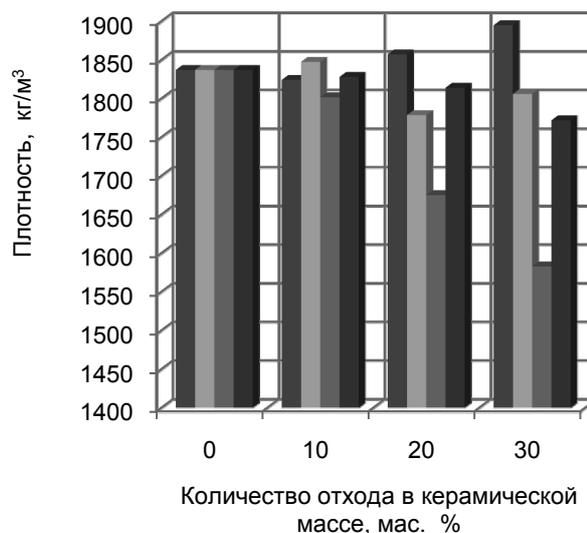


Рис. 2. Плотность кирпича, обожженного при 950 °С

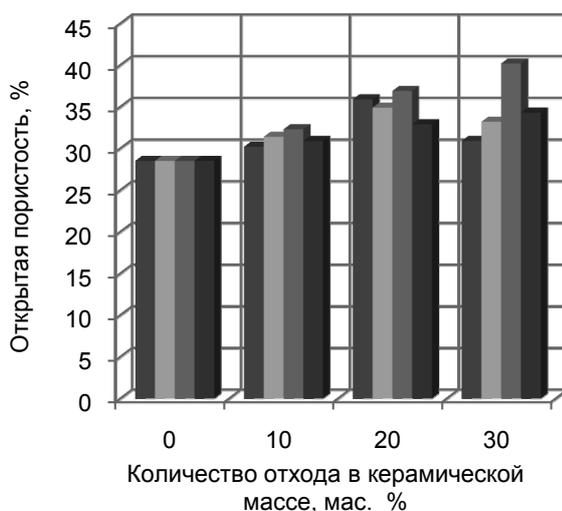


Рис. 3. Открытая пористость кирпича, обожженного при 950 °С

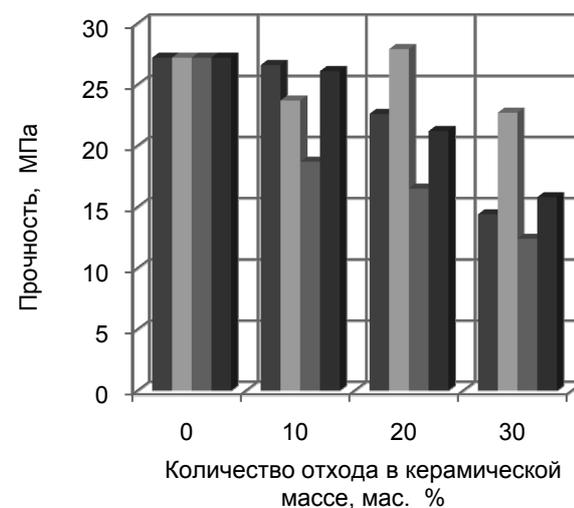


Рис. 4. Прочность кирпича, обожженного при 950 °С

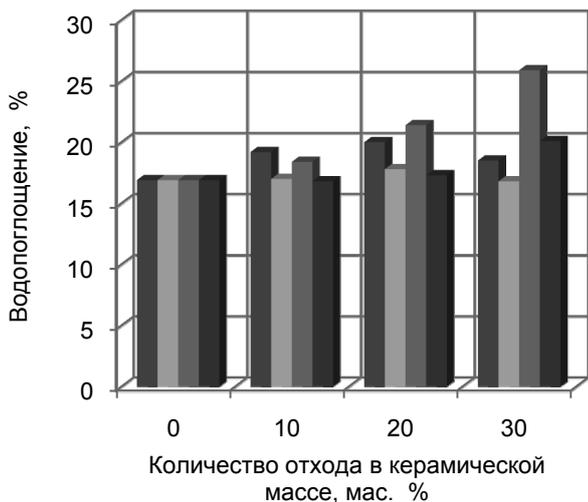


Рис. 5. Водопоглощение кирпича, обожженного при 1000 °С

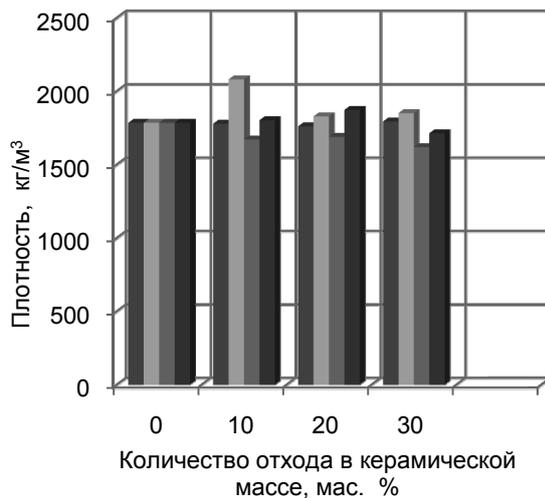


Рис. 6. Плотность кирпича, обожженного при 1000 °С

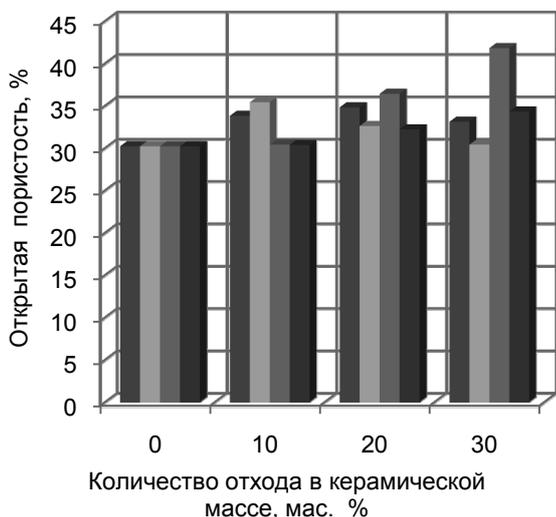


Рис. 7. Открытая пористость кирпича, обожженного при 1000 °С

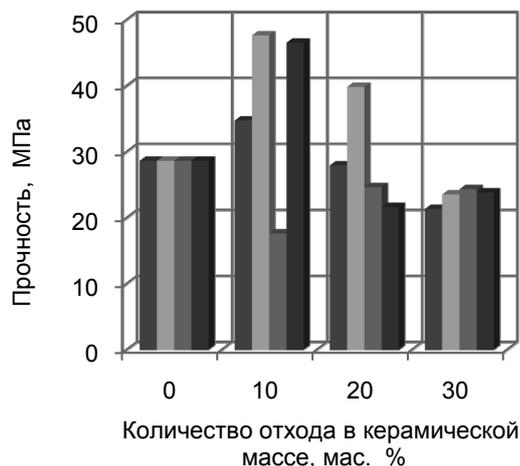


Рис. 8. Прочность кирпича, обожженного при 1000 °С

Выявлено, что по плотности и открытой пористости все образцы полностью удовлетворяют предъявляемым требованиям. Что касается водопоглощения, то по этому параметру исследованные массы пригодны для производства только рядовых изделий, поскольку водопоглощение лицевых изделий не должно превышать 14% (ГОСТ 530-2007). Вместе с тем при более тщательной подготовке керамической массы вполне возможно получение и лицевого кирпича. Результаты определения прочности при сжатии показывают, что все массы обеспечивают получение кирпича марки 100 и более. Однако в целом прослеживается тенденция к снижению прочности по мере увеличения содержания отходов. На основании полученных экспериментальных данных можно однозначно утверждать, что введение любого из отобранных отходов в количестве до 20% позволяет получить керамический кирпич достаточной прочности. Использование отхода № 2 с обжигом массы при температуре 1000 °С дает возможность достичь максимальной прочности, поэтому его применение наиболее предпочтительно.

Работа выполнена в рамках реализации Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы» Министерства образования и науки РФ (государственный контракт № 14.516.11.0052).

ЛИТЕРАТУРА

1. Шпирт М. Я., Рубан В. А., Иткин Ю. В. Рациональное использование отходов добычи и обогащения углей. – М.: Недра, 1990. – 224 с.
2. Элинзон М. П., Васильков С. Г. Топливосодержащие отходы промышленности в производстве строительных материалов. – М.: Стройиздат, 1980. – 223 с.
3. Мадоян А. А., Ефимов Н. Н. Природоохранные технологии на ТЭС: учеб. пособие. – Новочеркасск: ЮРГТУ, 2009. – 228 с.
4. Минерально-сырьевая база углей Восточного Донбасса / В. А. Бранчугов, А. И. Жигуленкова, Б. И. Журбицкий [и др.]. – Ростов-на-Дону: Изд-во СКНЦ ВШ, 2003. – 264 с.
5. Юсипов Н. Х. Особенности сырьевых смесей с включением углеотходов // Цемент. – 1989. – № 12. – С. 8–9.
6. Рассказов В. Ф., Ашмарин Г. Д., Ливада А. Н. Производство строительных материалов с использованием техногенных отходов // Стекло и керамика. – 2009. – № 1. – С. 5–9.
7. Щадов В. М. Переработка углей в России в 21 веке // Уголь. – 2007. – № 8. – С. 28–31.
8. Столбушкин А. Ю., Стороженко Г. И. Отходы углеобогащения как сырьевая и энергетическая база заводов керамических стеновых материалов // Строительные материалы. – 2011. – № 4. – С. 43–46.
9. Лукин Е. С., Андрианов Н. Г. Технический контроль производства керамики. – М.: Стройиздат, 1975. – 271 с.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ГИДРАТАЦИИ И ТВЕРДЕНИЯ ШЛАКОЩЕЛОЧНЫХ ВЯЖУЩИХ НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОТЕРМОФОСФОРНЫХ ШЛАКОВ

Б. К. Сарсенбаев (stroitelstvo_ukgu@mail.ru), Н. Б. Сарсенбаев (nurali_777@mail.ru), Т. С. Аубакирова, К. Ш. Абдираманова, Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауезова; С. Д. Карымсахов (ksattar@yandex.ru), ТОО «Умит-СД», г. Шымкент, Республика Казахстан

Ключевые слова: гидратация, твердение, шлакощелочные вяжущие, аморфит, кристаллит
Key words: hydration, hardening, slagalkaline binders, amorfite, crystallite

Механизму гидратации и твердения шлако- и стеклосодержащих вяжущих посвящено немало научно-исследовательских работ.

По утверждению М. М. Сычева [1], гидратация и твердение безобжиговых шлаковых вяжущих происходят путем образования кремниевой кислоты, в дальнейшем взаимодействующей с гидроксидом кальция. В результате этого физико-химического процесса образуются гидросиликаты кальция гелеобразной, субкристаллической и кристаллической форм. По мере накопления данные новообразования связывают между собой частицы твердеющей системы, которая, уплотняясь со временем, приобретает плотность и прочность.

В работах [2, 3] твердение известковошлаковых вяжущих рассматривается как результат кристаллизации и рекристаллизации гидратных фаз, формирующихся в системе в процессе гидратации ее шлаковых составляющих.

Как полагают З. А. Естемесов и др. [4], в твердеющей шлаковой системе происходят реакции замещения, присоединения и комплексообразования. Существенное влияние на гидратацию и твердение вяжущих при этом оказывают донорно-акцепторное взаимодействие реагирующих частиц, а также природа шлака и активизирующих компонентов. Считается, что при гидратации и твердении безобжиговых вяжущих образование гидратных фаз может происходить как через раствор, так и через твердофазную реакцию (топохимически).

Наиболее близок к нашим представлениям механизм гидратации и твердения шлакощелочных вяжущих, разработанный В. Д. Глуховским и его сотрудниками, поэтому далее рассматривается его видение этого механизма [5].

Процессы гидратации шлакощелочных вяжущих развиваются по-разному в зависимости от вида шлака и щелочного компонента твердеющих систем. Независимо от путей их развития осуществление гидратации только через растворение составляющих шлакощелочных вяжущих нереально. В гидратационных процессах, протекающих в твердеющих шлакощелочных системах, решающую роль играет образование гидрогелей, а не растворение силикатных составляющих. Образование гидрогелей может развиваться двумя путями.

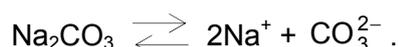
Первый путь имеет место при затворении водой высокоосновных щелочных алюмосиликатных соединений типа нефелина. При этом происходят два параллельных физико-химических процесса. Первый процесс связан с отщеплением щелочных оксидов от алюмосиликатных соединений, что способствует повышению щелочности среды и ускорению растворения этих соединений. Второй процесс обусловлен образованием гидратных фаз в результате присоединения воды к безводной системе без ее растворения. При этом исходные частицы диспергируются, а гидратные фазы покрываются однозарядными водными пленками. Дальнейшее углубление процесса гидратации способствует увеличению объема гидратной гелевидной фазы. Избыточное давление приводит к отжиманию избыточной воды из гидратной системы. Частицы гидратных фаз сближаются между собой, превращаясь в мицеллы, которые связывают вяжущее и заполнитель в единое водостойкое камнеподобное тело. Впоследствии мицеллы кристаллизуются, повышая тем самым прочность цементного камня. Затворение высокоосновных алюмосиликатов щелочными растворами интенсифицирует данный процесс.

Второй путь возможен при наличии низкоосновных щелочных или бесщелочных алюмосиликатов, которые самостоятельно в воде не гидратируются. В этом случае их обязательно затворяют растворами щелочных и щелочносиликатных соединений. Гидратационные процессы, происходящие в системе алюмосиликаты – щелочные растворители, подобны рассмотренным выше.

По мнению В. Д. Глуховского и его сотрудников [5], процессы гидратации и твердения шлакощелочных вяжущих аналогичны процессам, происходящим в обычных вяжущих. Отсюда следует, что в шлакощелочных вяжущих эти процессы должны протекать как через растворение исходных компонентов путем создания при этом пересыщенного раствора гидратных фаз в твердеющей системе, так и в результате твердофазных реакций. Очевидно, что в зависимости от природы минеральных вяжущих веществ в системе будут превалировать те или иные физико-химические процессы.

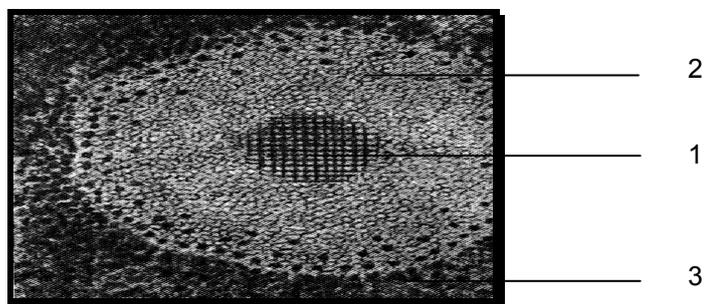
Необходимо отметить важную особенность гидратации и твердения шлакощелочных вяжущих. В отличие от обычного портландцемента, pH среды которого повышается со временем, достигая 12,51, при использовании шлакощелочных вяжущих повышенная щелочность среды (13 и выше) проявляется сразу же при затворении водой в результате гидратации щелочных компонентов.

На основе полученных новых данных механизм гидратации и твердения шлакощелочных вяжущих типа шлак – щелочь – вода можно представить следующим образом. Скорость растворения щелочных компонентов (Na_2SiO_3 , NaOH и Na_2CO_3) значительно выше таковой шлака. Растворяясь в воде, щелочные компоненты диссоциируют на ионы:



Эти ионы атакуют шлак, расшатывая тем самым его структуру. В данных физико-химических процессах ионы щелочных компонентов работают преимущественно в двух направлениях, присоединяясь к шлаку путем внедрения в его структуру или растворяя шлак путем перевода ионов последнего в раствор. Указанные реакции, надо полагать, будут протекать параллельно, не воздействуя друг на друга и оказывая влияние на систему непосредственно через концентрацию взаимодействующих частиц. В том и ином случае физико-химические свойства твердеющей системы существенно изменяются по сравнению с исходными. В частности, со временем система становится пересыщенной по отношению к новым гидратным фазам.

Как известно [6], шлаковое стекло имеет микрогетерогенное строение и состоит из трех взаимозависимых структурных элементов: кристаллитов, аморфитов и окружающего их аморфного промежуточного вещества (см. рисунок). Установлено, что их активность снижается в следующей последовательности: промежуточное вещество – аморфиты – кристаллиты. При этом последние проявляют свою активность только в присутствии щелочных активизирующих компонентов.



Структурные элементы стекловидных материалов (по Р. Л. Мюллеру), представляющие собой скопление ассоциированных частиц одного типа (светлые) в среде структурных единиц другого типа (темные):
1 – кристаллит; 2 – аморфит; 3 – промежуточное вещество

Очевидно, что щелочные компоненты в первую очередь взаимодействуют с кристаллитами, а затем – последовательно с аморфитами и промежуточным веществом. Такой механизм гидратации шлакощелочных вяжущих возможен, если щелочные компоненты будут соприкоснуться одновременно со всеми структурными элементами шлака. Однако поскольку кристаллиты находятся внутри аморфитов, щелочные компоненты в первую очередь будут взаимодействовать с аморфитами, после их разрушения – с кристаллитами, а затем – с промежуточным веществом. Такой механизм справедлив, поскольку комплексные кремнекислородные радикалы SiO_4^{4-} , $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$, $\text{Al}_2\text{SiO}_7^{4-}(\text{SiO}_2)_n$ и катионы одно- и двухвалентных металлов аккумулированы в основном в структуре аморфитов. К тому же основность аморфитов выше основности шлакового стекла. Все это должно способствовать повышению активности аморфитов по сравнению с активностью других структурных элементов шлака. Таким образом, в реальности аморфиты в первую очередь вступают в химическую реакцию с щелочными компонентами.

Итак, в системе шлак – щелочь – вода гидратация и твердение вяжущего осуществляются путем взаимодействия активизирующих компонентов (щелочей и воды) последовательно со структурными элементами шлака – аморфитами, кристаллитами и промежуточным раствором. В результате в твердеющей системе образуются гидратные фазы в гелеобразном, субмикроструктурном и кристаллическом состоянии, причем их образование происходит с разной скоростью через раствор и топохимически.

Важно учитывать, что гидратация минеральных вяжущих веществ, включая шлакощелочные, вовсе не означает, что они будут твердеть. Для их твердения необходимо определенное условие, по поводу которого М. М. Сычев [1] справедливо пишет: «... без избытка исходной твердой фазы твердение (минеральных вяжущих веществ) невозможно, так как значительный избыток исходного порошка твердой фазы обеспечивает непрерывный подвод в раствор вещества при одновременном поддерживании в системе пересыщения и последующего выпадения новообразований. Поэтому, хотя причиной выделения новой фазы и является пересыщение, возможность отвердения связана со способностью системы поддержать пересыщение».

Таким образом, гидратация шлакощелочных вяжущих через раствор или топохимически – основное условие для их схватывания и твердения. Второе неперемное условие – избыток исходной твердой фазы по сравнению с жидкой.

Образование гидратных цементирующих фаз через раствор, по всей вероятности, происходит в результате растворения аморфитов и кристаллитов, а формирование гидратных фаз по топохимическому механизму – путем внедрения щелочных компонентов в структуру промежуточного вещества.

Образование гидратных фаз через раствор. Вследствие высокой активности аморфитов и кристаллитов шлака, а также повышенной щелочности среды и присутствия щелочей физико-химические процессы диспергирования упомянутых структурных элементов шлака протекают с большой скоростью. В результате этих процессов разрываются связи Me–O, SiO–O–SiO, SiO–O–SiO–Me и др. В раствор переходят ионы и молекулы алюмокремнекислородных компонентов типа SiO_4^{4-} , $\text{Si}(\text{OH})_4$ и катионы одно- и двухвалентных металлов, которые, взаимодействуя между собой и составляющими жидкой фазы, образуют комплексы в виде натриево-кальциевых и кальциевых гидросиликатов. По мере их накопления раствор становится пересыщенным по отношению к ним, что приводит к их осаждению. Со временем между гидратными новообразованиями осуществляются структурные поликонденсационные и полимеризационные взаимодействия, следствием которых становится их укрупнение в виде гелеобразной, субмикрочастиц и кристаллической массы. По-видимому, через раствор образуются преимущественно натриево-кальциевые гидросиликаты, а не кальциевые. Это обусловлено тем, что жидкая фаза системы состоит из щелочей, которым легче взаимодействовать в своем поле с диспергированными частицами структурных элементов шлака. По мере накопления гидратных цементирующих масс система начинает схватываться, а затем твердеть.

Образование гидратных фаз через твердофазную реакцию. Твердофазная реакция в системе шлак – щелочь – вода происходит следующим образом. Как уже упоминалось, твердофазной реакции в наибольшей степени подвержено промежуточное вещество шлака из-за его меньшей активности по сравнению с активностью аморфитов и кристаллитов. После начала растворения последних структура шлака разрушается, что приводит к отделению промежуточного вещества. На его поверхности, там, где отрывались аморфиты и кристаллиты, образуются парамагнитные активные центры. Это способствует возникновению на поверхности частиц зарядов и ненасыщенных связей. Заряды образуются в результате смещения электронной плотности поверхности вследствие разрыва связи между поверхностями раздела аморфитов и промежуточного вещества, а ненасыщенные связи – по тем же причинам путем возникновения мостиковых группировок кремнекислородных радикалов, изолированных Si, поверхностного одновалентного кальция и кислорода на структурных комплексах типа Si–O–Ca⁺, Ca–O⁻, Si–O⁻ и др. [3].

Ионы и молекулы щелочных компонентов взаимодействуют с поверхностными активными центрами промежуточного вещества шлака. При этом возможно протекание химических реакций трех типов:

- ◆ реакция замещения, при которой на поверхности осуществляются ионообменные процессы типа $\text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{Na}^+$; $[\text{SiO}_4]^{4-} \rightleftharpoons [\text{OH}]_4^{4-}$;
- ◆ реакция присоединения, при которой из раствора ионы щелочных компонентов (Na^+ , SiO_4^{4-} , OH^- , H_3O^+) проникают в структуру промежуточного слоя, гидросиликатных групп, образуя гидратные фазы;
- ◆ реакция комплексообразования, при которой на немостиковых кремнекислородных радикалах кремниевой кислоты возникают связи типа Si–OH.

Все эти поверхностные реакции в той или иной степени приводят к возникновению гидратных цементирующих веществ, преимущественно гидросиликатов кальция, непосредственно или через промежуточные соединения.

Цементирующие гидратные фазы, возникшие по топохимическому механизму, плотнее и прочнее родственных гидратных фаз, сформировавшихся через раствор. Это, вероятнее всего, обусловлено эпитаксиальным срастанием непрореагировавших частиц промежуточного вещества шлака с новообразованиями, возникшими топохимически.

Резюмируя вышеизложенное, можно констатировать, что структурные элементы шлака по-разному реагируют с щелочными компонентами вяжущего: гидратация аморфитов и кристаллитов осуществляется через раствор, а промежуточного вещества – топохимически. В твердеющих шлакощелочных системах натриево-кальциевые гидросиликаты образуются преимущественно через раствор, а кальциевые – топохимически. На основании новых представлений о структуре гранулированных шлаков предложена гипотеза механизма гидратации и твердения шлакощелочных вяжущих. Установлено, что среди структурных элементов шлака

наибольшей активностью обладают аморфиты, в меньшей мере – кристаллиты и еще в меньшей – промежуточное вещество. Показано, что образование натриево-кальциевых гидросиликатов осуществляется через раствор путем взаимодействия щелочного компонента с аморфитами и кристаллитами, а кальциевых гидросиликатов – топохимически на основе реакций замещения, присоединения и комплексообразования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сычев М. М. Твердение вяжущих веществ. – Л.: Стройиздат, 1974. – 80 с.
2. Сулейменов С. Т., Куатбаев К. К., Чердабаев А. Ш. Физико-химические процессы твердения безобжигового сошлакового вяжущего из гранулированного фосфорного шлака // Сб. науч. тр. НИИ-стромпроекта. – М., 1984. – С. 3–16.
3. Сулейменов С. Т., Куатбаев К. К., Чердабаев А. Ш. О механизме гидратации гранулированного фосфорного шлака // Комплексное использование минерального сырья. – Алматы, 1986. – № 4. – С. 90–91.
4. Фосфорношлаковые вяжущие и бетоны / З. А. Естемесов, С. С. Сейтжанов, С. Ж. Жунисов [и др.]. – Алматы: МП «Ниет», 1997. – 456 с.
5. Шлакощелочные вяжущие и мелкозернистые бетоны на их основе / под ред. В. Д. Глуховского. – Ташкент: Узбекистан, 1980. – 483 с.
6. Ларионова З. М., Виноградов Б. Н. Петрография цементов и бетонов. – М.: Стройиздат, 1974. – 348 с.

ДРОБЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ ИЗДЕЛИЙ И ВТОРИЧНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БЕТОНА

Б. В. Гусев, Международная инженерная академия, г. Москва;

В. Д. Кудрявцева (ruslavik@rambler.ru), Московский государственный университет путей сообщения

Ключевые слова: напряжение, деформация, предельная разрушающая нагрузка, гидравлический пресс, технологическая линия, переработка некондиционных бетонов, фракционирование

Key words: stress, deformation, ultimate breaking load, hydraulic press, production line, processing of ill-conditioned concretes, fractionating

Для композиционных материалов, в том числе бетона, правомерны общие законы механики сплошных сред и твердых тел. При инженерных расчетах удобно пользоваться критериями разрушения, которые выражаются с помощью напряжений и деформаций. Это вполне приемлемо в условиях одноосного напряженного состояния. Для сложных напряженных состояний критерии разрушения также дают правильное качественное представление об особенностях разрушения при различном приложении нагрузки (рис. 1).

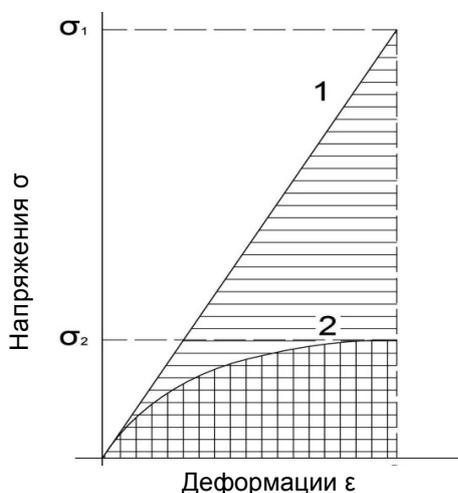


Рис. 1. Зависимость между напряжениями σ и деформациями ε :
1 – при ударных нагрузках;
2 – при дроблении раздавливанием

При ударном дроблении (линия 1) происходит упругое деформирование, при дроблении раздавливанием (линия 2) – упругопластическое деформирование, а для специальных бетонов (например, полимербетонов) – пластическое. Упругие деформации протекают со скоростью распространения звука в материале, в то время как упругопластические связаны прежде всего с процессом образования трещин и протекают с меньшими скоростями, что важно учитывать при разработке оборудования высокой производительности.

При приложении нагрузок со значительными скоростями, которые в инженерном понимании близки к скорости распространения звука, материал имеет максимальное значение предела прочности $\sigma_1 = \sigma_R$ (σ_R – напряжение разрушения материала); для меньших скоростей характер нелинейной зависимости «напряжения – деформации» отражает линия 2 ($\sigma_2 = \sigma_R$). Очевидно, общее представление о прочности материала дает не только величина предела прочности σ_R , различная для разных скоростей нагружения, но и общая энергия разрушения, которая пропорциональна заштрихованной площади диаграммы. Для условий 1 и 2 общая энергия, затрачиваемая на разрушение, различается в 2 раза.

Разрушение бетона при приложении внешней линейно распределенной нагрузки (рис. 2, а, б) происходит в результате действия растягивающих напряжений [2]. Решение задачи Герца позволяет получить зависимость предельных растягивающих напряжений в бетоне σ_R от разрушающей нагрузки, толщины и ширины изделия:

$$\sigma_R = 2P/\pi hL,$$

где P – разрушающая нагрузка; h – толщина изделия; L – ширина изделия.

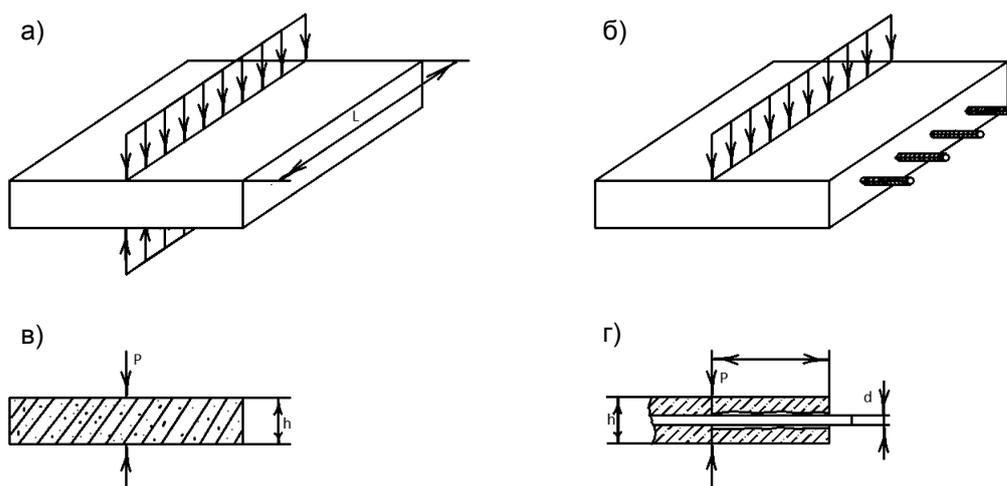


Рис. 2. Схемы нагружения бетонных и железобетонных изделий при разрушении: а, б – схемы приложения нагрузок; в, г – схемы разрушения бетона и железобетона

При разрушении железобетонных изделий (рис. 2, в, г) разрушающая нагрузка должна преодолеть не только предельные растягивающие напряжения в зоне разрушения бетона σ_R , но и напряжения сцепления с поверхностью арматуры. В этом случае общая разрушающая нагрузка P_R будет равна сумме нагрузки разрушения бетона P_6 и нагрузки разрушения бетона в зоне контакта с арматурой P_a . Для одного стержня нагрузка разрушения бетона в зоне контакта с арматурой составит

$$P_{a1} = \tau_{сц} l u,$$

где $\tau_{сц}$ – среднее условное напряжение сцепления арматуры с бетоном; l – зона контактного разрушения 20–30 d (d – диаметр стержня); u – периметр стержня.

Таким образом:

$$P_R = P_6 + P_{a1} \cdot n,$$

где n – количество стержней.

Технология ведения работ по разрушению бетонных и железобетонных конструкций допускает выполнение таких работ при реконструкции действующих предприятий и не противо-

речит требованиям санитарии, пожаро- и взрывобезопасности. Эта технология не связана с вредными воздействиями вибрации и шума на оператора и работающих в зоне реконструкции. При разрушении конструкций отсутствуют разбрасывание отдельных кусков бетона и образование пыли.

В отечественной практике получила распространение технология переработки и использования бетонного лома преимущественно для устройства щебеночной подготовки дорожных одежд и оснований. По этой схеме работают более десяти технологических линий на заводах железобетонных изделий [1].

Общие принципы создания технологического оборудования для переработки некондиционного бетона и железобетона как в нашей стране, так и за рубежом базируются на возможности применения существующего дробильно-сортировочного оборудования, используемого при переработке камня из карьеров. Однако при определении конструктивных параметров дробильной установки, предназначенной для переработки железобетона, следует учитывать наличие арматуры и невозможность точного контроля формы и размеров подаваемого материала. В связи с этим узлы дробильных установок для переработки железобетона отличаются значительно большими размерами и металлоемкостью по сравнению с аналогичными узлами обычных дробильных установок такой же производительности, что обусловлено прежде всего необходимостью пропускания арматуры через установку. Это касается в основном узлов установки первичного дробления, поскольку рабочая арматура или сетка удаляется перед вторичным дроблением.

Основными узлами установок первичного дробления некондиционных железобетонных изделий являются гидравлический рычажный пресс, колосниковый стол, направляющая рама и гидростанция, развивающая давление 20 МПа. Рабочее положение гидравлического пресса может быть различным: пресс либо перемещается вдоль неподвижного колосникового стола с лежащим на нем изделием, либо занимает стационарное положение, а изделие подается в зону разрушения подвижным столом. По первой схеме разрушают крупногабаритные изделия с предельными габаритами 24х3,5х0,6 м на установке УПН-24-3,5-0,6, а по второй – короткогабаритные изделия с максимальными габаритами 7х3 или 10х2 м при толщине 0,6 м на установках соответственно УПН-7-3-0,6 и УПН-10-2-0,6 [2].

Разрушение некондиционного бетона и железобетона осуществляется следующим образом (рис. 3). На колосниковый стол краном укладывается некондиционное железобетонное изделие или посредством переносного бункера выгружаются бетонные отходы. На разрушаемое изделие или отходы опускается рычажный пресс (нож), работа которого заключается в чередовании циклов опускания и поднятия. По мере разрушения изделия дробленый материал проваливается через колосниковую решетку стола на ленточный конвейер и переносится на установку вторичного дробления. Куски арматурной стали из массы дробленого бетона, прошедшие через колосники стола, извлекаются в зоне выхода ленты конвейера магнитным отделителем. Арматурный каркас, очищенный от бетона, снимается с колосникового стола подъемным механизмом.

Главный механизм разрушения – пресс – состоит из портала, копра, гидроцилиндров, механизмов привода перемещения пресса и гидростанции. Узлы и детали пресса устанавливаются на портал. Копер конструктивно представляет собой две продольные балки, соединенные коробками. В нижнем поясе балки монтируется режущее полотно с концентраторами напряжения в виде конических призм, изготавливаемых из легированной стали. Привод копра осуществляется с помощью гидроцилиндров, а перемещения пресса – через редукторы двумя двигателями.

Извлечение арматурных изделий из бетона до установок вторичного дробления обеспечивает возможность измельчения и фракционирования заполнителей из дробленого бетона по технологии, аналогичной технологии получения естественных заполнителей, с использованием обычных дробильных установок, применяемых при переработке природного камня в карьерах. При отсутствии жестких требований к фракционному составу дробленого бетона рекомендуется применять в качестве установок вторичного дробления роторно-молотковую или щековую дробилку.

Технологические линии по переработке бетонных отходов и некондиционного железобетона позволяют создать безотходное производство на предприятиях стройиндустрии и вернуть в оборот значительное количество некондиционного бетона.



Рис. 3. Технологическая линия по производству фракционированного вторичного заполнителя:
 1 – установка первичного дробления;
 2 – разрушаемое некондиционное железобетонное изделие; 3 – магнитный отделитель арматуры;
 4 – тележка для вывоза арматуры; 5 – установка вторичного дробления (щековая дробилка СМД-109);
 6 – агрегат мелкого дробления и сортировки СМД-27Б;
 7 – бункерный склад для фракции 0–5 мм;
 8 – то же, для фракции 5–20 мм;
 9 – то же, для фракции 20–40 мм

В последнее время во всем мире заметно повысился интерес к повторному использованию бетона в строительном производстве. Первоначально в большинстве стран повторно использовали лишь незначительную часть разрушаемого бетона, и то в основном в качестве подстилающего слоя (щебеночной подготовки) при возведении автомагистралей, прокладке железных дорог и устройстве временных площадок. Сейчас ситуация быстро изменяется. Вторичный заполнитель из бетонолома рассматривается в одном ряду с другими строительными материалами и предусматривается в проектах реконструкции различных сооружений во многих странах. НИИЖБом определены основные области применения вторичного бетона в зависимости от его прочности (см. таблицу).

Использование вторичного бетона

Категория вторичного бетона	Область применения	Максимальная прочность при сжатии, МПа	
		проектная	реальная
I	Общее малоэтажное строительство, малоэтажное многоквартирное и индивидуальное жилищное строительство, фундаменты складских и производственных помещений	18	30
II	Бетонные блоки фундаментов, гаражи и легкие подсобные помещения, станины машин и механизмов	15	27
III	Фундаменты деревянных конструкций ворот, заборы, легкие фундаменты под машины и механизмы	12	24

Обобщение отечественного и зарубежного опыта повторного использования бетона дало возможность допустить применение дробленого бетона в качестве заполнителя при приготовлении бетонной смеси.

В настоящее время полученный после переработки бетона вторичный щебень рекомендуется использовать при устройстве подстилающего слоя подъездных и малонапряженных дорог, фундаментов под складские, производственные помещения и небольшие механизмы; устройстве оснований или покрытий пешеходных дорожек, автостоянок, прогулочных аллей, откосов вдоль рек и каналов, внутренних площадок гаражей, сельских дорог; заводском производстве бетонных и железобетонных изделий прочностью до 30 МПа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рекомендации по приготовлению и применению бетонов на заполнителях из дробленого тяжелого бетона. – М.: НИИЖБ, 1982. – 7 с.
2. Гусев Б. В., Загурский В. А. Вторичное использование бетонов. – М.: Стройиздат, 1988. – 96 с.

ИНТЕРЕСНЫЕ И ВАЖНЫЕ КНИГИ

Маневич В. Е., Субботин К. Ю., Ефременков В. В. Сырьевые материалы, шихта и стекловарение / под ред. В. Е. Маневича. – М.: РИФ «Стройматериалы», 2008. – 224 с.

Рассмотрены сырьевые материалы и шихты для наиболее распространенных изделий – листового, тарного, медицинского, светотехнического стекла, стекловолокна, пеностекла, растворимого силиката натрия, сортовой посуды. Показано влияние различных технологических факторов на качество шихты и варку стекла, освещены последние разработки в области автоматизации производства стекольной шихты и других многокомпонентных смесей. Изложены методы проектирования оборудования и приведены режимы его эксплуатации при дозировании и транспортировке сыпучих, комкующихся и гигроскопичных компонентов шихты, а также при загрузке шихты в стекловаренную печь. Представлено различное оборудование, разработанное ЗАО «Стромизмеритель», которое успешно работает не только в России, но и в других странах СНГ и дальнего зарубежья.

Михайленко Н. Ю., Орлова Л. А. Типы и виды стекла и стекломатериалов: терминологический словарь / под ред. П. Д. Саркисова. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2012. – 92 с.

Представлены краткие информативные определения (дефиниции) различных типов и видов традиционных, новых и перспективных стекол – строительных, технических, декоративных, бытовых, с указанием их назначения, важнейших свойств, характерных технологических особенностей. Принятый формат словаря позволяет по названию стекла или стекломатериала быстро и без затруднений найти его краткую характеристику. Русские названия стекол дублируются английскими.

Справочное издание предназначено для студентов и аспирантов высших учебных заведений, специализирующихся в области силикатных материалов, а также для широкого круга инженерно-технических работников и лиц, профессионально связанных со стеклом и его применением или интересующихся этими вопросами.

НОВЕЙШАЯ ИНФОРМАЦИЯ О НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

В 2012 г. защищены диссертации на советах:

БГТУ им. В. Г. Шухова – Рахимбаев И. Ш. «Зависимость прочности цементной матрицы бетонов от теплоты гидратации» (канд. дис.). Предложены количественные показатели тепловыделения минералов и цементов различного состава при гидратации в течение 1–365 сут с учетом удельной поверхности вяжущего, содержания активных и инертных минеральных добавок, водоцементного отношения, температуры твердения. Использование полученных в работе данных позволит ускорить разработку энергосберегающих технологий производства строительных изделий.

Пыкин А. А. «Высокоэффективный мелкозернистый бетон с добавками углерод-кремнеземистого наномодификатора» (канд. дис.). Теоретически и экспериментально обоснована возможность получения высокоэффективного мелкозернистого бетона для мелкоштучных изделий за счет использования углерод-кремнеземистого наномодификатора, полученного совместным помолом отсевов дробления шунгизитсодержащих пород и поверхностно-активного вещества нафталинформальдегидного типа при последующем ультразвуковом диспергировании порошка в водной среде.

Пензенский государственный университет архитектуры и строительства – Володин В. М. «Порошково-активированный высокопрочный песчаный бетон и фибробетон с низким удельным расходом цемента на единицу прочности» (канд. дис.). Получен сверхпрочный самоуплотняющийся порошково-активированный песчаный фибробетон класса прочности В150 за счет порошковой и тонкозернистой активации молотым кварцевым песком и микрокремнеземом с использованием стальной фибры и углеродного волокна.

НА НАУЧНЫХ ФОРУМАХ

1 февраля 2013 г. в МАДИ была проведена **конференция «Цементные бетоны различного назначения»**. В десяти представленных докладах освещались задачи, связанные с применением дорожного цементобетона, особенности использования противоморозных добавок при отрицательных температурах, вопросы контроля и оценки прочности в транспортном строительстве, состав и свойства высокоэффективных бетонов для конструкций, возводимых в скользящей опалубке, и другие вопросы зимнего бетонирования. Издан сборник трудов конференции «Цементные бетоны различного назначения» (М.: Техполиграфцентр, 2013. – 59 с.).

22–25 апреля 2013 г. в Москве состоялась **XXIII Международная конференция и выставка «Цементная промышленность и рынок»**. В ее работе приняли участие 250 специалистов из 22 стран. В их числе представители ведущих предприятий и холдингов России и стран СНГ, компаний-поставщиков оборудования, научных учреждений.

В 30 докладах, представленных на конференции, освещалось состояние технологии на цементных заводах, рассматривались вопросы совершенствования процессов обжига клинкера, помола цемента, использования эффективных футеровочных материалов.

Под председательством организатора конференции генерального директора ООО «БизнесЦем» Е. Э. Валюкова был проведен круглый стол «Инновационные технологии в стройиндустрии» с участием представителей вузов. Был заслушан доклад С. П. Сивкова «Малознергоемкие и энергоэффективные виды цемента: проблемы производства и применения».

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

Журнал «Техника и технология силикатов», издаваемый с 1994 г., публикует оригинальные исследования по широкому кругу вопросов техники и технологии силикатов (химия и физика вяжущих веществ, керамики, стекла и эмалей; современные технологии в производстве вяжущих, стекла, керамики и эмалей; свойства и области применения современных материалов; волокнистые материалы; покрытия и пленки на основе неорганических неметаллических материалов).

Статьи для публикации объемом не более 10 страниц могут быть переданы в редакцию журнала по адресу: 123514, Москва, ул. Героев Панфиловцев, 20, корпус «Силикатный факультет», Кузнецовой Т. В. или отправлены по электронной почте: e-mail: tkouzn@mail.ru, journal_tts@mail.ru. Текст статьи должен быть набран в редакторе Microsoft Word и сохранен в формате *.doc или *.rtf (Microsoft Word v. 6.0, v 7.0). Вставка иллюстраций в тело статьи не допускается. Графики и диаграммы должны быть выполнены в редакторе Microsoft Excel (для графиков и диаграмм необходимы цифры для построения). Иллюстративный материал должен быть сохранен в отдельных файлах.

Весь передаваемый в редакцию материал в электронном виде (на любом носителе) необходимо сопровождать распечаткой в одном экземпляре шрифтом Arial (интервал между строками 1,5–2, кегль 12–14).

Ключевые слова (на русском и английском языках) приводятся в начале статьи.

Библиографические ссылки в списке литературы следует оформлять в соответствии с требованиями ГОСТ Р 7.0.5-2008.

Аннотация (на русском и английском языках) – краткое изложение основного содержания статьи (5–8 строк) – прилагается на отдельной странице.

Необходимо предоставить следующие данные обо всех авторах статьи: фамилия, имя и отчество (полностью), место работы (полное и сокращенное название учреждения), должность, ученая степень, адрес с почтовым индексом (служебный и домашний), номера телефонов (служебного и домашнего), адрес электронной почты.

Статья должна быть подписана всеми авторами.

Подписаться на журнал «Техника и технология силикатов» можно через объединенный каталог «Пресса России» (индекс 87947) или в редакции журнала по адресу: Москва, ул. Героев Панфиловцев, 20, корпус «Силикатный факультет», комн. 209а. Тел./факс: (495) 496-60-09.

АННОТАЦИИ СТАТЕЙ, ОПУБЛИКОВАННЫХ В НОМЕРЕ ABSTRACTS

Маневич В. Е., Субботин Р. К. Проблемы взаимодействия силикатных наполнителей с цементом.

Рассмотрен механизм коррозии бетона с наполнителями из стекловолокна и гранулированного пеностекла, описана динамика коррозии стекловолокна и гранулированного пеностекла в цементной матрице с течением времени, показана устойчивость бетона с гранулированным наполнителем из силикатного пеностекла.

Manevich V. E., Subbotin R. K. Interaction of silicate fillers and cement.

The mechanism of corrosion beton with silicate fillers (glass fiber and granulated foamedglass) is considered, the dynamic of glass and granulated foamedglass corrosion in cement matrix in process of time is described, the stability concrete with granulated filler of silica foamedglass is presented.

Тихомирова И. Н., Макаров А. В. Твердение механоактивированных известково-кварцевых вяжущих в условиях пропаривания при атмосферном давлении.

Механоактивация известково-кварцевых сырьевых смесей – эффективный способ получения силикатного камня безавтоклавного твердения. Приведены экспериментальные данные о составе и количестве поверхностных фаз, возникающих на зернах кварца при совместном помоле компонентов сырьевой смеси, а также их влиянии на механизм и кинетику фазообразования и твердения известково-кварцевого вяжущего в условиях пропаривания.

Tikhomirova I. N., Makarov A. V. Hardening of mechanically activated lime-silica binder in steaming conditions at atmospheric pressure.

Mechanical activation of lime-silica raw mixture is an effective way of obtaining lime stone hardening without autoclaves. We present experimental data on the composition and quantity of surface phases occurring on grains of quartz joint components of the raw meal grinding, as well as their influence on the mechanism and kinetics of phase formation and hardening of lime-silica binder in steaming.

Мулеванов С. В., Нарцев В. М., Осипенко Н. В. Совершенствование методики определения однородности стекольной шихты.

Предлагается метод оценки однородности стекольной шихты с применением рентгенофлуоресцентного анализа, согласно которому в шихту вводят трассеры (индикаторы). Однородность оценивают по величине отклонения их содержания в различных точках контроля относительно среднего значения. Для обработки экспериментальных данных используют метод дисперсионного анализа. Высокая точность и чувствительность предлагаемого метода позволяют повысить качество оценки однородности стекольной шихты.

Mulevanov S. V., Nartsev V. M., Osipenko N. V. Improvement of determination method of glass batch homogeneity.

We propose a glass batch homogeneity determination method based on X-ray fluorescence analysis during which tracers (indicators) are placed into the batch. Homogeneity is measured by their content deviation in different checkpoints relative to the average values. Experimental data is being processed by variance analysis. High accuracy and sensitivity of the proposed method allows improving the quality of batch homogeneity determination.

Ткачев А. Г., Яценко Е. А., Смолий В. А., Косарев А. С., Дзюба Е. Б. Влияние углепромышленных отходов на формовочные, сушильные и обжиговые свойства керамической массы.

Рассмотрена проблема переработки отходов угольного производства и синтеза на их основе керамических строительных материалов. Изучено влияние техногенных отходов, образующихся при добыче и переработке угля, на формовочные, сушильные и обжиговые свойства керамической массы.

Tkachev A. G., Yatsenko E. A., Smolij V. A., Kosarev A. S., Dzyuba E. B. Influence of coal-mining waste on forming, drying and roasting properties of ceramic weight.

The problem of processing coal-mining waste and synthesis on their basis of ceramic building materials is considered. Influence of the technogenic waste formed at extraction and processing of coal on forming, drying and roasting properties of ceramic weight is studied.

Сарсенбаев Б. К., Сарсенбаев Н. Б., Аубакирова Т. С., Абдираманова К. Ш., Карымсахов С. Д. Физико-химические процессы гидратации и твердения шлакощелочных вяжущих на основе электротермофосфорных шлаков.

Представлен аналитический обзор механизма гидратации и твердения безобжиговых шлаковых, известково-шлаковых и солешлаковых вяжущих. Рассмотрен механизм гидратации и твердения

шлакощелочных вяжущих на основе кондиционных щелочных компонентов (Na_2SiO_3 , Na_2CO_3 , NaOH). На основании новых представлений о структуре гранулированных шлаков предложена гипотеза механизма гидратации и твердения шлакощелочных вяжущих.

Sarsenbaev B. K., Sarsenbaev N. B., Aubakirova T. S., Abdiramanova K. Sh., Karymsakhov S. D. Physical and chemical processes of hydration and hardening of slagalkaline binders on basis of electrothermophosphoric slags.

This article presents an analytical overview of the mechanism of hydration and hardening of unburned slag, lime-slag and saltslag binders. The mechanism of hydration and hardening slagalkaline binders on a basis of conditioned alkaline components (Na_2SiO_3 , Na_2CO_3 , NaOH) is considered. On the basis of new ideas about the structure of the granulated slag hypothesized mechanism of hydration and hardening slagalkaline binders is proposed.

Гусев Б. В., Кудрявцева В. Д. Дробление железобетонных изделий и вторичное использование бетона.

Рассмотрены особенности дробления железобетонных изделий и повторного использования дробленого бетона в качестве заполнителя для бетона прочностью до 30 МПа.

Gusev B. V., Kudryavtseva V. D. Crushing of ferroconcrete products and concrete recycling.

The paper describes peculiarities of crushing of ferroconcrete products and recycling of crushed concrete as filler for concretes with strength up to 30 MPa.