

СТРОИТЕЛЬСТВО И АРХИТЕКТУРА

DOI: 10.12737/article_5a816bd9ec36d2.92088238

Морозова М.В., ассистент
Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова

АКТИВНОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ САПОНИТ-СОДЕРЖАЩЕГО ОТХОДА АЛМАЗОДОБЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

m.morozova@narfu.ru

В работе дана оценка реакционной способности высокодисперсных систем осадочных горных пород и сапонит-содержащих техногенных отходов алмазодобывающей промышленности Архангельской области по величине их поверхностной активности. Методами рентгенофазового анализа установлено количественное содержание аморфной фазы в исследуемых материалах, образованной в результате механоактивации сырья. Установлено, что данная величина изменяется в интервале от 9 до 40 %. Подобраны оптимальные параметры диспергирования материалов, которые характеризуются воспроизводимостью результатов. Показано, что величины активности поверхности и содержание аморфной фазы высокодисперсных систем на основе исследуемых пород хорошо согласуются. Активность исследуемых горных пород изменяется в диапазоне от $3,2 \cdot 10^{-3}$ до $2,8 \cdot 10^{-2}$. Предложено использовать данный параметр в качестве критерия при формировании составов композиционного вяжущего.

Ключевые слова: высокодисперсные системы, поверхностная активность, аморфная фаза, композиционное вяжущее, сапонит-содержащий материал.

Введение. Один из путей получения бетонов высокого класса прочности – увеличение расхода вяжущего компонента при создании композита. Наиболее распространенным типом вяжущего является цемент. Однако его производства не отвечает современным требованиям к «зеленым композитам» [1, 2]: повышенное выделение диоксида углерода, значительное пылеобразование, тепловыделение. Создание вяжущего нового типа с улучшенными характеристиками на основе сырья, характеризующегося локальным распространением, без увеличения доли в композите цементной составляющей актуально с точек зрения ресурсосбережения и экологии. Поэтому понятен постоянный интерес исследователей, связанный с работами, направленными на формирование структуры композита, определяющей его эксплуатационные характеристики. Одним из перспективных направлений в этом плане является использование высокодисперсных (микро- и наноразмерных) модифицирующих добавок [3–7].

Основой создания нового наноструктурированного вяжущего гидратационного твердения является процесс механоактивации кремнеземсодержащего сырья при достижении последним микро- и наноразмерного состояния. Так, при помете согласно закону сохранения энергии, за счет образования деформаций часть подводимой к сырью энергии расходуется на его нагрев. Это вызывает изменение ориентации структурных элементов в кристалле в приповерхностном слое

с образованием новой аморфной фазы вещества. Рентгенофазовый анализ ультра- и нанодисперсных материалов различных горных пород показал, что активная аморфная составляющая твердой фазы может достигать значительной величины. Так, например, установлено, что для высокодисперсного кварцсодержащего песка месторождения «Корочанское» (Белгородская область) образование аморфной фазы в процессе диспергирования образца достигает 20 % [3, 8]. Образование аморфной фазы горных пород в процессе их диспергирования до ультра- и наноразмерного состояния является важной составляющей повышения реакционной способности высокодисперсного материала [3, 9]. Для таких систем эта способность определяется поверхностной активностью [10]. Данный критерий количественно характеризует переход потенциальной энергии, накопленной горной породой в процессе генезиса, в свободную поверхностную энергию за счет активации поверхности сырья [11].

На территории Архангельской области балансовым запасом учтено более 20 месторождений строительных, формовочных песков. Эти пески используются в основном в качестве минеральных наполнителей бетонной композиционной смеси. Однако, в последнее время, одним из способов повышения эффективности бетонной смеси на основе гидравлических вяжущих является использование модифицированного кремнезема в качестве наноструктурированного моди-

фикатора природного или техногенного происхождения [3]. При этом, основная задача, которую необходимо решать, заключается в оптимизации состава композиционного вяжущего путем использования наиболее активного кремнеземсодержащего компонента в качестве модифицирующей добавки. Это может быть решено путем учета содержания в модификаторе приповерхностной аморфной активной фазы, образующейся в процессе механоактивации сырья. Поэтому целью данных исследований является выявление функциональной взаимосвязи между поверхностной активностью высокодисперсных кремнеземсодержащих систем природного и техногенного происхождения и количеством активной аморфной фазы, образованной в этих системах после проведения процесса механоактивации.

Расчет величины активности поверхности (k_s) высокодисперсной системы горной породы осуществляется с учетом значений удельной массовой энергии атомизации химических соединений, входящих в состав минералов (E_m) и свободной поверхностной энергии (E_s) с использованием следующего математического выражения [11]:

$$k_s = E_s / E_m \quad (1)$$

В свою очередь

$$E_s = \sigma_k \cdot S_{y\partial} \quad (2)$$

где σ_k – критическое поверхностное натяжение твердой фазы, Дж/м²; $S_{y\partial}$ – удельная поверхность, м²/кг.

В исследованиях [12] представлены экспериментальные приемы определения σ_k для высокодисперсных систем осадочных горных пород по краевому углу смачивания с использованием метода Г.А. Зисмана.

Значения удельной массовой величины энергии атомизации горной породы рассчитывается по стандартным энтальпиям образования химических элементов составляющих минералов [13].

Исходя из вышеизложенных положений, в работе [14] представлены полученные значения E_s , E_m и k для двух образцов высокодисперсных систем полиминерального песка различных месторождений Архангельской области («Краснофлотский Запад» - П1 и «Кеницы» - П2). П1 – мелкий речной полиминеральный песок, П2 – средний полимиктовый песок. Минеральный состав кремнеземных пород определялся с помощью полнопрофильного рентгенофазового анализа. Песок месторождения «Краснофлотский-

Запад» (П1) на 74 % состоит из кварца, и на 17 % из альбита. Песок месторождения «Кеницы» (П2) содержит: 69 % кварца, 14 % альбита. Как следует из данных по химическому и минеральному составу образцов П1 (модуль крупности 1,5–2,0) и П2 (модуль крупности 1,0–1,5) кварцевые породы практически идентичны и, представляют собой отмытый кварц-полевошпатный материал песочной размерности. Кроме того, для высокодисперсных образцов, полученных методом механического размолла на планетарной шаровой мельнице сырьевых материалов П1 и П2 до среднего размера частиц 307 ± 89 нм и 246 ± 71 нм (соответственно), содержание аморфной фазы составило 9 % (П1) и 18 % (П2) [14]. Рассчитанные величины поверхностной активности для данных высокодисперсных систем имеют следующие значения: $3,16 \cdot 10^{-6}$ и $4,80 \cdot 10^{-6}$.

Методология. Для исследований нами был выбран техногенный объект на основе сапонит-содержащего материала (ССМ). ССМ был выделен из суспензии оборотной воды, образующейся в процессе обогащения кимберлитовых руд, алмазодобывающей промышленности (трубка «Архангельская»). Данный объект исследования представляет собой многотоннажный отход месторождения алмазов имени М.В. Ломоносова.

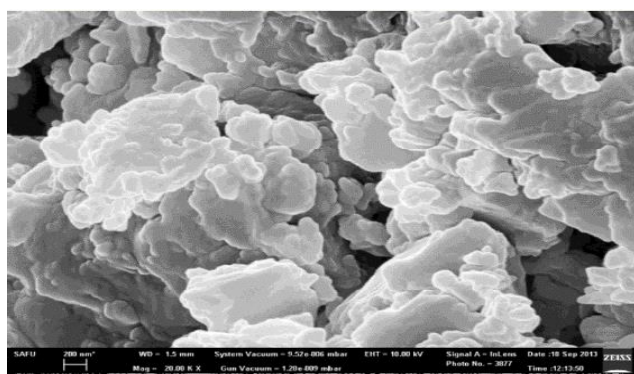
Минералогический, химический и фазовый составы, после проведения предварительной механоактивации сырья до высокодисперсного состояния, определялись методами рентгенофазового анализа на рабочей станции ARL9900 WorkStation (в ЦКП «БГТУ им. В.Г. Шухова») и рентгенофлуоресцентной спектроскопии на спектрометре Shimadzu EDX-800 HS (в ЦКП «Арктика, САФУ»). Микроскопия исследуемого образца проводилась на растровом электронном микроскопе Sigma VP.

Высокодисперсный сапонит-содержащий материал доводили до постоянной массы при температуре 105 °С. Получение активного материала, с требуемым размером частиц, достигалось путем механического диспергирования на планетарной шаровой мельнице Retsch PM100. С целью получения минимального размера частиц и обеспечения высокой воспроизводимости результатов, были подобраны оптимальные параметры диспергирования. Размер частиц определяли на анализаторе размера субмикронных частиц и дзета-потенциала Delsa Nano C методом измерения динамического и электрофоретического светорассеяния. Полученный высокодисперсный образец охарактеризовали методом сорбции азота на анализаторе Autosorb-iQ-MP по величине удельной поверхности $S_{уд}$ (теория БЭТ).

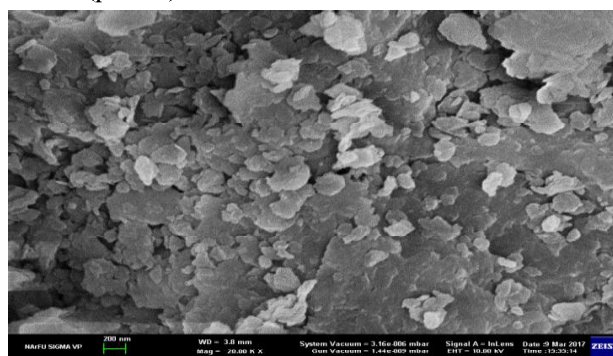
Истинную плотность высокодисперсных образцов сапонит-содержащего материала определяли пикнометрическим методом.

Поверхностное натяжение высокодисперсных систем исследуемых горных пород рассчитывали по углу смачивания рабочими жидкостями по методу Г.А. Зисмана. Краевой угол смачивания определяли на лазерной установке KRUSS Easy Drop.

Основная часть. Исследование минерального состава образца ССМ показало, что он представлен высокомагнезиевой слюдой, низкотемпературным тригональным кварцем, доломитом,



а



б

Рис. 1. Микроструктура сапонит-содержащего материала: а – исходного; б – измельченного

Результаты определения истинной плотности (ρ) исследуемых образцов показали, что для сапонит-содержащего материала $\rho = 2130 \text{ кг/м}^3$.

Химический состав ССМ показал наличие в опытных образцах основных химических соединений, содержащих (в пересчете на оксиды) SiO_2 (52 %); MgO (19 %); Al_2O_3 (10 %); CaO (4 %).

Результаты определения критического значения поверхностного натяжения (σ_k) высокодисперсных систем на основе ССМ, а также рассчитанные по экспериментальным данным E_m и

энергетические характеристики поверхности (свободная поверхностная энергия, E_s и поверхностная натяжение, σ_k) представлены в табл. 1. Кроме того в данную таблицу включены энергетические характеристики исследуемых ранее песков (литературные данные).

Данные представленные в табл. 1 позволили рассчитать активность поверхности высокодисперсных систем на основе техногенного сырья. Так, для сапонит-содержащего материала $k_s = 2,8 \cdot 10^{-2}$

Таблица 1

Характеристика исследуемых высокодисперсных образцов

Образец	E_m , кДж/кг	E_s , Дж/кг	ρ , кг/м ³	σ_k , мДж/м ²	$S_{уд}$, м ² /кг	Содержание аморфной фазы (С), %
П1	28,1	89	2594	11,82	7532	9
П2	30,4	146	2577	16,56	8810	18
ССМ	38,0	1064	2130	20,70	50672	40

Результаты определения фазового состава высокодисперсного образца позволили установить содержание в нем аморфной фазы.

Исследования фазово-структурной гетерогенности образцов сапонит-содержащего материала, методом рентгеновской дифрактометрии, до и после механоактивации (рис. 2) подтвердили способность ССМ после механоактивации проявлять активность к трансформационным поверхностным явлениям (содержание аморфной фазы увеличивается с 20 до 40 %). Представленные данные показывают, что увеличение количества аморфной фазовой составляющей в механоактивированном кремнеземсодержащем материале от

9 до 40 % приводит к возрастанию на несколько порядков активности поверхности высокодисперсной системы.

Так, для песков значения k_s изменяются в диапазоне от $3,2 \cdot 10^{-3}$ до $4,9 \cdot 10^{-3}$. Для сапонит-содержащего материала эта величина составляет $2,8 \cdot 10^{-2}$.

Обсуждая полученные результаты можно заключить, что, несмотря на близкие значения удельной массовой энергии атомизации у исследуемых образцов горных пород, имеется значительное отличие в способности материалов образовывать аморфную фазу при механоактивации

сырья. Данный факт отражается в величине коэффициента поверхностной активности, физиче-

ская природа которого определяется структурными и текстурными особенностями анализируемых объектов.

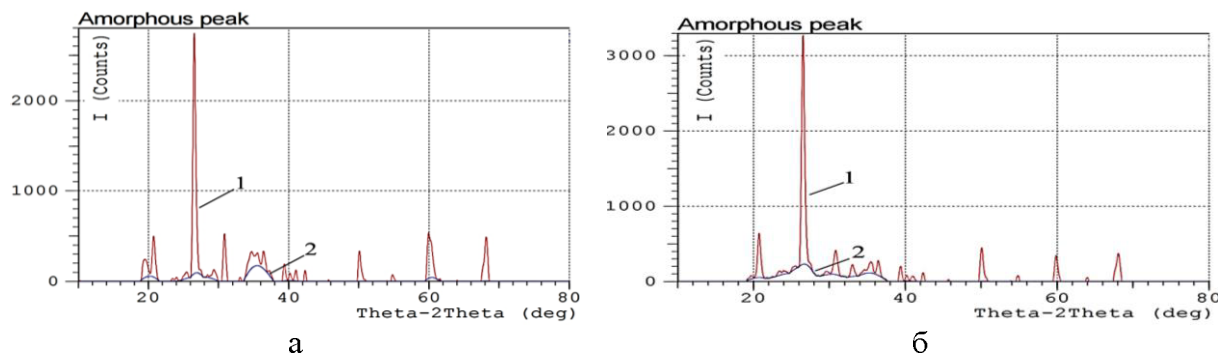


Рис. 2. Дифрактограмма образца ССМ: 1 – кристаллическая часть; 2 – аморфная часть; а – исходный ССМ; б – образец ССМ после механоактивации

Выводы.

1. Величины активности поверхности и содержание аморфной фазы высокодисперсных систем на основе исследуемых горных пород хорошо согласуются.

2. Высокие значения концентраций аморфной фазы в проанализированных образцах ССМ, позволяет рассматривать его как потенциально активный минеральный компонент в вяжущих композициях.

3. Показатель активности поверхности высокодисперсных систем можно использовать в качестве критерия при определении состава композиционного вяжущего.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Фролова М.А., Лесовик В.С. «Зеленые» строительные композиты для архитектурной геоники Северо-Арктического региона // Научные и инженерные проблемы строительной-технологической утилизации техногенных отходов, Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. 2014. С. 29–33.

2. Юраков Н.С. «Зеленые» композиты в современном строительстве // Научно-технологические инновации. Сборник докладов Международной научно-практической конференции. 2016. С. 470–474.

3. Морозова М.В. Водопоглощение и дисперсность сапонит-содержащего материала // Строительство – формирование среды жизнедеятельности: сборник научных трудов XVII международной межвузовской научно-практической конференции студентов, магистрантов, аспирантов и молодых ученых. М.: МГСУ, 2014. С. 1004–1007.

4. Le H.T., Ludwig H.-M. Effect of rice husk ash and other mineral admixtures on properties of self-compacting high performance concrete // *Materials and Design*. 2016. №89. Pp. 156–166.

5. Буренина О.Н., Давыдова Н.Н., Андреева А.В., Даваасенгэ С.С., Саввинова М.Е. Исследование влияния комплексных минеральных модифицирующих добавок, включая нанодобавки, на свойства мелкодисперсного бетона // Актуальные вопросы технических наук Материалы III Международной научной конференции. 2015. С. 101–104.

6. Yanturina R.A., Trofimov B.Ya., Ahmedjanov R.M. Structuring in Cement Systems with Introduction of Graphene Nano-Additives // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2017. 262(1). 012017.

7. Нелюбова В.В., Кобзев В.А., Сивальнева М.Н., Подгорный И.И., Пальшина Ю.В. Особенности наноструктурированного вяжущего в зависимости от генезиса сырья // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2015. № 2. С. 25–29.

8. Строкова В.В., Нелюбова В.В., Алтынник Н.И., Жерновский И.В., Осадчий Е.Г. Фазообразование в системе «цемент – известь – кремнезем» в гидротермальных условиях с использованием наноструктурированного модификатора // *Строительные материалы*. 2013. № 9. С. 30–32.

9. Глезер А.М. Аморфные и нанокристаллические структуры: сходство, различия, взаимные переходы // *Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева*. 2002. т. XLVI. №5. С. 57–63.

10. Вешнякова Л.А., Айзенштадт А.М., Фролова М.А. Оценка поверхностной активности высокодисперсного сырья для композиционных строительных материалов // *Физика и химия обработки материалов*. 2015. № 2. С. 68–72.

11. Лесовик В.С., Фролова М.А., Айзенштадт А.М. Поверхностная активность горных пород // Строительные материалы. 2013. № 11. С. 71–73.

12. Фролова М.А., Тутыгин А.С., Айзенштадт А.М., Лесовик В.С., Махова Т.А., Поспелова Т.А. Критерий оценки энергетических свойств поверхности // Наносистемы: физика, химия, математика. 2011. №2 (4). С. 120–125.

13. Абрамовская И.Р., Айзенштадт А.М., Лесовик В.С., Вешнякова Л.А., Фролова М.А., Казлитин С.А. Расчет энергоемкости горных пород –

как сырья для производства строительных материалов // Промышленное и гражданское строительство. 2012. №10. С. 23–25.

14. Ayzenstadt A., Frolova M., Mahova T., Verma R.S. Integrated Approach to the Assessment of Quality System of Highly Dispersed Silica Contained Rocks // 16th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2016. Book 6. Vol. III. Pp 53–60.

Информация об авторах

Морозова Марина Владимировна, ассистент кафедры композиционных материалов и строительной экологии, Высшая инженерная школа.

E-mail: m.morozova@narfu.ru

Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова.
Россия, 163002, Архангельск, наб. Северной Двины, д. 17.

Поступила в январе 2018 г.

© Морозова М.В., 2018

M.V. Morozova

SURFACE ACTIVITY OF HIGH-DIFFERENT SYSTEMS BASED ON SAPONITE-CONTAINING WASTE OF DIAMOND-MINING INDUSTRY

The paper evaluates the reactivity of highly disperse systems of sedimentary rocks and saponite-containing technogenic wastes of the diamond mining industry in the Arkhangelsk Region in terms of their surface activity. The quantitative content of the amorphous phase in the materials studied, which was formed as a result of mechanoactivation of the raw materials, was determined by X-ray phase analysis. It is established that this value varies in the range from 9 to 40 %. Optimal parameters of dispersion of materials are selected, which are characterized by reproducibility of the results. It is shown that the values of the surface activity and the content of the amorphous phase of highly disperse systems on the basis of the rocks under study are in good agreement. The activity of the investigated rocks varies in the range from $3.2 \cdot 10^{-3}$ to $2.8 \cdot 10^{-2}$. It is proposed to use this parameter as a criterion for the formation of compositions of a composite binder.

Keywords: *sedimentary rocks, finely dispersed systems, surface activity, amorphous phase, composite binder, saponite-containing material.*

Information about the authors

Marina V. Morozova, assistant.

E-mail: m.morozova@narfu.ru

Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov.
Russia, 163002, Arkhangelsk, Severnaya Dvina Emb, 17.

Received in January 2018