

DOI:10.12737/article_5a5dbd2cae9c28.43666650

Кобзев В.А., аспирант,
Сивальнева М.Н., канд. техн. наук,
Нелубова В.В., канд. техн. наук, доц.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННАЯ АЛЮМОСИЛИКАТНАЯ ВЯЖУЩАЯ СУСПЕНЗИЯ ИЗ ГРАНОДИОРИТА *

nelubova@list.ru

В настоящее время одними из приоритетных направлений инновационных технологий является производство бесцементных вяжущих и использование в технологических процессах производства альтернативных сырьевых ресурсов. Решение данных задач возможно за счет разработки вяжущих атермального синтеза на основе силикатного и алюмосиликатного природного и техногенного сырья. К таким видам вяжущих относятся высококонцентрированные, в том числе наноструктурированные вяжущие суспензии, получаемые по технологии мокрого помола, спектр используемого сырья для которых пока ограничен. Разработанные ранее композиты на основе бесцементных наноструктурированных вяжущих отличаются недостаточно высокими прочностными показателями, что связано как с характеристиками исходного сырья, так и с недостаточной оптимизацией технологических решений. Использование сырьевых материалов, обладающих изначально более прочной матрицей, обеспечит формирование связующего с требуемыми техническими свойствами, что позволит получать материалы на их основе с повышенными характеристиками.

Ключевые слова: высококонцентрированные вяжущие, бесцементные, модификация, механоактивация.

Введение. Растущий потенциал строительного комплекса Российской Федерации обуславливает перспективность применения бесцементных вяжущих, способных частично или полностью заменить традиционно применяемые вяжущие вещества в широком диапазоне классов строительных материалов. Большой интерес представляют собой высококонцентрированные и наноструктурированные вяжущие на основе силикатного и алюмосиликатного сырья [1–7]. Согласно результатам ранее выполненных работ, получены составы строительных композитов с их применением, недостатки которых выражаются в невысоких прочностных характеристиках. Это вызвано свойствами исходных сырьевых материалов, рецептурными и технологическими факторами производства вяжущих.

Расширение сырьевой базы промышленности строительных материалов имеет важное практическое значение, выраженное в рациональном выборе сырья с точки зрения территориального расположения, энергоёмкости производства тех или иных материалов на его основе, увеличении номенклатуры изделий, их качества и технико-экономической эффективности.

В связи с этим целью работы стала разработка высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии (ВАВС) на основе отсева дробления полнокристаллических кислых интрузивных пород – гранодиоритов.

Методология. В работе для получения ВАВС использовались отсев гранодиорита, жидкое стекло натриевого и вода. Отсев гранодиорита Павловского комплекса гранитоидов юго-востока Воронежского кристаллического массива. Гранодиориты залегают во вмещающих метаморфических породах – гранодиоритогейсах Донской серии. Гранодиориты отличаются массивной текстурой и структурой от мелко- до крупнозернистой. Данная порода отличается высоким содержанием SiO_2 , что полностью соответствует требованиям, предъявляемым к сырью для получения высококонцентрированных вяжущих [8].

Водородный показатель (рН) ВАВС определялся рН-метром OYSTER-10. Определение гранулометрического состава вяжущей суспензии осуществлялось методом лазерной гранулометрии на приборе ANALYSETTE 22 NanoTec plus. Расчетный метод определения размера частиц вяжущего осуществлялся с помощью спектрофотометра Leki SS 1207. Определение электрофоретической активности вяжущей суспензии проводилось на приборе лазерном анализаторе Zetatrac (Microtrac, США). Количественный полнопрофильный рентгенофазовый анализ осуществлялся с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра серии ARL 9900 WorkStation ARL 9900, в котором применяется излучение рентгеновской трубки с Со-анодом (параметры съемки: интервал углов дифракции $2\theta=8-80$, шаг сканирования 0,02, фильтрация β -излучения). При

этом производилась предварительная подготовка проб вяжущей суспензии: высушивание проб в естественных условиях; измельчение проб в корундовой ступке при добавлении этилового спирта до состояния тонкодисперсного порошка; перемешивание измельченных проб с эталонным образцом, в качестве которого использовался рутил; формование таблеток на автоматическом гидравлическом прессе Vaneox-40t. Диагностирование и моделирование рентгенограмм производилось с использованием базы дифракционных данных PDF-2, программ Crystallographica SearchMatch, DDM v.1.95e. Реологические исследования вяжущей суспензии осуществлялись на ротационном вискозиметре Rheotest RN4.1. Экологическая безопасность вяжущей суспензии оценивалась с точки зрения нескольких параметров: удельной эффективной активности естественных радионуклидов (ЕРН), определяемой с помощью сцинтилляционного гамма-спектрометра с программным обеспечением «Прогресс»; токсичности материалов на жизнедеятельность культурных растений по параметру фитоэффекта в соответствии с методикой МР 2.1.7.2297-07; токсичности материалов при биотестировании согласно методике «Биологические методы контроля. Методика определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод, отходов по смертности и измерению плодовитости дафний».

Все исследования проводились на базе Центра высоких технологий БГТУ им. В.Г. Шухова и в лабораториях кафедры материаловедения и технологии материалов.

Основная часть. На первом этапе был проведен комплекс исследований, направленных на разработку и изучение свойств высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии. При выборе технологии получения ВАВС аналогом выступает разработка алюмосиликатного кислотостойкого вяжущего на основе гранита [9]. Для ее получения использовался отсев гранодиорита, который предварительно разделяли на три фракции: мелкая (<0,315 мм), средняя (0,315–0,125 мм) и крупная (>1,25 мм); а также модифицирующие компоненты – триполифосфат натрия и жидкое стекло. При оценке фракционного распределения сырья установлено оптимальное технологическое решение, заключающееся в одностадийной механической активации крупной фракции в присутствии модификатора – жидкого стекла. Следует отметить, что преимущество выбранной фракции обусловлено содержанием в ней минимального количества слоистых алюмосиликатов, которые негативно сказываются на механохимическом синтезе суспензии.

Комплексом исследований, проведенных в течение получения суспензии, была обоснована высокая активность и энергетический запас энергии, позволивший сократить время измельчения сырья до 11 часов [10]. Увеличение времени помола приводит к снижению скорости роста относительного изменения свободной поверхностной энергии, а затраты времени и энергии на дальнейший помол являются неэффективными.

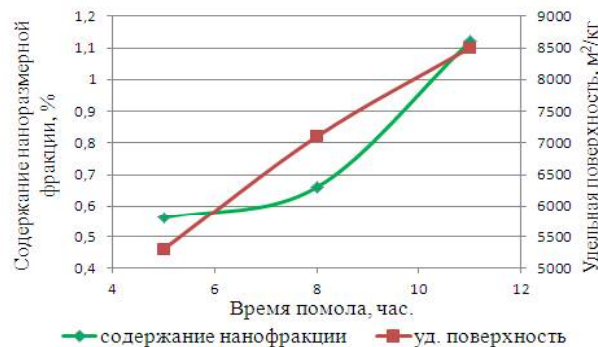


Рис. 1. Изменение размерных характеристик ВАВС на разных стадиях помола

Состоятельность и достаточность данного времени технологического цикла подтверждается исследованием основных характеристик. Гранулометрический состав завершающей стадии помола характеризуется переходом размера частиц в меньшую область, что связано с длительным измельчением, начальными процессами химического растворения сырья с образованием коллоидной компоненты. Ультрадисперсная фракция, в сравнении с пробами более раннего помола (5 час.), увеличивается примерно в 2 раза (рис. 1). При этом достигаются достаточная электрическая стабильность (ζ -потенциал свежеполученного ВАВС составляет – 19 мВ) и устойчивость системы по отношению к агрегации.

В силу одностадийной технологии получения вяжущей суспензии и полиминеральности исходного гранодиорита, формируется полидисперсная система при равномерном распределении мелких фракций (рис. 2), размеры которых находятся в диапазоне от 100 нм до 2,5 мкм. Полидисперсный состав вяжущего является благоприятным фактором для создания высокоплотной упаковки, что в свою очередь, будет приводить к повышению физико-механических параметров, как самого ВАВС, так и материалов на ее основе.

При этом однородность и связность вяжущей системы, формирующие условия для создания единого композита, могут свидетельствовать о достижении оптимального времени диспергирования, при котором измельчаемая порода получает необходимый уровень дисперсности.

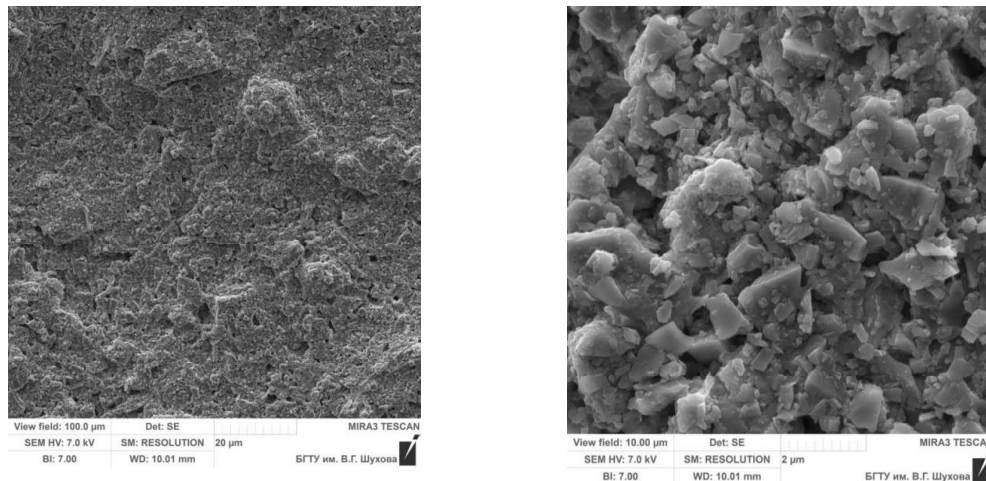


Рис. 2. Микроструктура затвердевшего камня на основе высококонцентрированной алумосиликатной вяжущей суспензии из гранодиорита

Одной из важнейших характеристик вяжущих и растворов на их основе является реология, от которой напрямую зависят технологические операции с конечными материалами. В числе прочего к числу недостатков высококонцентрированных вяжущих систем стоит отнести недостаточную подвижность систем, что предопределяет использование модифицирующих добавок, обеспечивающих пластифицирующий эффект. Ранее выполненными исследованиями обоснована эффективность триполифосфата натрия (ТПФН) [11], в связи с чем он выбран для модификации ВАВС из гранодиорита.

В качестве контрольного образца представлено вяжущее с влажностью 22 % без добавок.

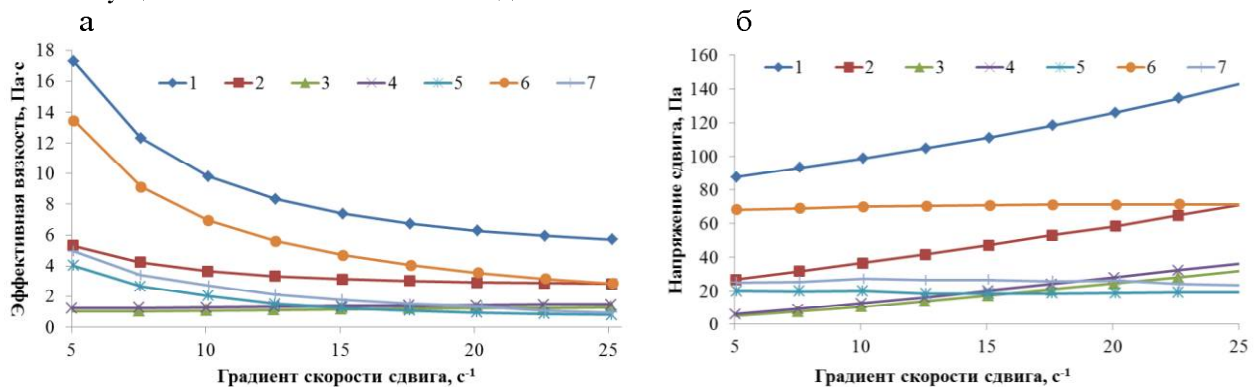


Рис. 3. Реограммы ВАВС, модифицированной триполифосфатом натрия (ТПФН):
 а – зависимость вязкости от градиента скорости сдвига; б – зависимость напряжения от градиента скорости сдвига; 1 – ВАВС; 2 – ВАВС+ТПФН (0,3 %); 3 – ВАВС+ТПФН (0,2 %); 4 – ВАВС+ТПФН; (0,1 %); 5 – ВАВС+ТПФН (0,1 %), нагрев 70 °С; 6 – ВАВС+ТПФН (0,3 %), нагрев 70 °С; 7 – ВАВС, нагрев 70 °С

Согласно полученным данным, введение разжижителя в «холодную» систему обеспечивает падение начальной вязкости. При этом увеличение концентрации добавки триполифосфата натрия не изменяет характер течения исходной вяжущей системы. Данные особенности могут найти объяснение в следующем. Исходная вяжущая система (ВАВС на основе гранодиорита), в

Выбор концентрации модификатора обусловлен распространенностью и применением данных добавок для составов тиксотропных бетонных масс и ВКВС [11–13]. В связи с этим в работе количество триполифосфата натрия составило 0,1 %, 0,2 % и 0,3 % от массы вяжущего по сухому веществу. Приготовление модифицированных модельных систем осуществлялось с помощью лабораторной мешалки RW16 в течение 5 минут для равномерного распределения модифицирующего компонента. Съёмку проводили при комнатной температуре и с подъемом температуры до 70 °С, что соответствует температуре выгружаемой из мельницы суспензии.

связи с ее принадлежностью к типу ВКВС, характеризуется образованием перколяционных кластеров и присутствием электролитов. Реологические свойства во многом зависят от наличия и качества прослоек среды между частицами. Через эти прослойки действуют силы притяжения, обусловленные Ван-дер-Ваальсовыми и водород-

ными связями. Таким образом, применение добавок-разжижителей регулирует толщину этих прослоек или их гидродинамические свойства. При механическом воздействии связи коагуляционных структур разрушаются, что и приводит к снижению вязкости.

Установлено, что при повышении температуры алюмосиликатная суспензия проявляет более высокую текучесть. При сравнении контрольных образцов начальная вязкость снизилась на 70 %. Использование добавки при малой концентрации (0,1 %) имеет некоторое пластифицирующее действие (до 20 %). Это обусловлено образованием двойного электрического слоя, изменением pH среды, увеличением значения электрокинетического потенциала. При этом введение ТПФН в «горячую» систему приводит к существенному загущению системы, выражаемому

увеличением вязкости более, чем на 60 %. Вероятным объяснением данного факта является то, что наличие в системе триполифосфата натрия приводит к повышению количества электролитов, что нейтрализует электролиты, имеющиеся в исходной системе. В связи с этим молекулы приобретают неразветвленную, скрученную структуру. Следовательно, применение при помолке высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии триполифосфата натрия не оказывает пластифицирующего действия и является нецелесообразным. Выявлено, самопроизвольное разжижение системы при нагреве, и использование добавок не требуется.

Основные свойства суспензии и камня на ее основе приведены в таблице 1.

Таблица 1

Свойства ВАВС и камня на ее основе

Наименование свойств ВАВС (до затвердевания)	Значение	Наименование свойств ВАВС (после затвердевания)	Значение
Остаток на сите № 0063, %	менее 1	Прочность на сжатие, МПа	5,05
Вязкость, Па·с	17–20	Прочность на изгиб, МПа	2,10
pH среды	8,0–9,0	Плотность, кг/м ³	2100
Влажность, %	20–22	Удельная эффективность естественных радионуклидов, Бк/кг	60,8

Вопросы структурообразования ВАВС на основе гранодиорита в процессе твердения и формирования на этой основе прочностных свойств в настоящее время не изучены. В связи с этим методом количественного полнопрофильного РФА был определен минеральный состав кристаллических компонентов и содержание рентгеноаморфной фазы вяжущей суспензии на разных сроках твердения (3–7 суток). Качественный РФА показал, что исходная порода представлена минералами: α-кварцем, плагиоклазом, био-

титом и роговой обманкой. Дополнительно в расчетную полнопрофильную процедуру РФА были введены структурные модели анатаза, являющегося внутренним эталоном, и корунда, представляющего собой продукт намола мелющих тел. Графическим представлением результатов количественного РФА вяжущего являются рентгенограммы, которые для проб ВАВС при различном времени твердения визуально мало отличаются. В связи с этим отображен расчет только образца суспензии в возрасте 7 суток (рис. 4).

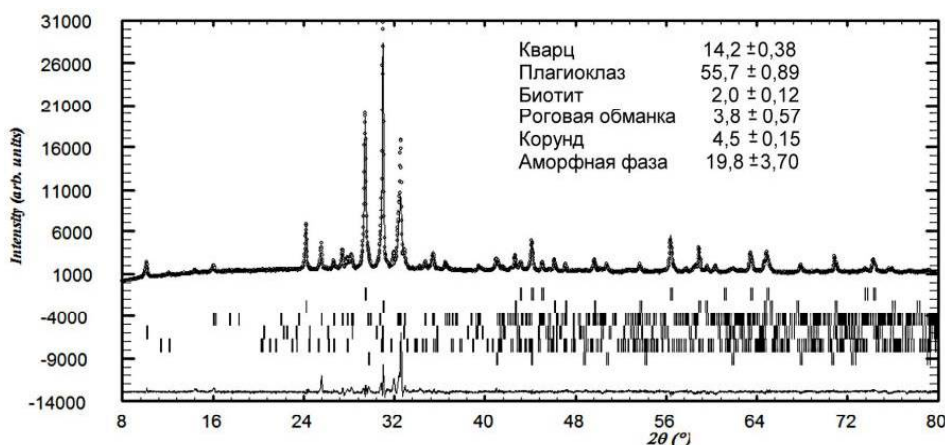


Рис. 4. Полнопрофильный расчет рентгенограммы ВАВС на 7 сутки твердения

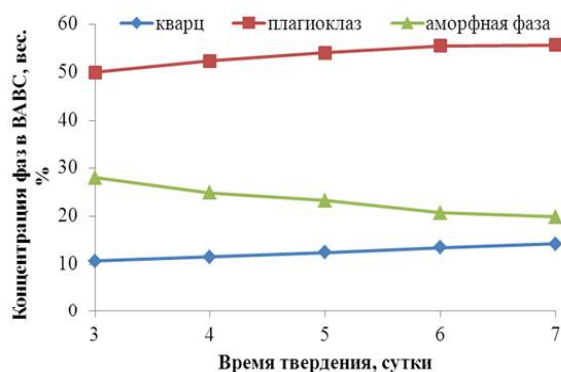


Рис. 5. Изменение концентраций основных фаз ВАВС в зависимости от времени твердения

Установлено, что в процессе твердения вяжущей суспензии изменяется концентрация фаз (рис. 5). Количество аморфной компоненты, состоящей из коллоидных растворов кремниевой и алюмокремниевой кислот, монотонно уменьшается. При этом концентрации кристаллических породообразующих компонентов (кварца и полевого шпата) возрастают, что позволяет выдвинуть предположение об избирательной эпитаксиальной кристаллизации кремниевой кислоты на частицах кварца, как наиболее структурно соответствующих ей, а алюмокремниевой кислоты, с захватом из раствора ионов (или аквакомплексов) Na^+ и Ca^{2+} , – на частицах плагиоклаза.

Таким образом, этапы твердения ВАВС на основе гранодиорита можно представить в виде последовательности процессов (феноменологической модели): I – механохимическое растворение породообразующих минералов гранодиорита (кварца и плагиоклаза) с образованием коллоидных растворов ортокремниевой и алюмокремниевой кислот; II – протекание поликонденсационных процессов ортокремниевой кислоты; III – избирательная эпитаксиальная кристаллизация кремниевой кислоты на частицах кварца, алюмокремниевой – на частицах плагиоклаза с захватом из раствора ионов Na^+ и Ca^{2+} . При этом, предположительно, формируются межчастичные связки (интерфейсы), которые способствуют образованию монолитного каркаса консолидированного вяжущего за счет образования кристаллизационных контактов между дисперсными частицами гранодиоритовой вяжущей суспензии.

В работе определялись удельная эффективная активность естественных радионуклидов ВАВС, которая составила 60,8 Бк/кг, что меньше допустимого значения 370 Бк/кг, и токсичность водных вытяжек минерального вяжущего методом фитотеста и биотестирования. При комплексном изучении токсичности материалов проведены исследования на живых организмах, принадлежащих к различным экологическим груп-

пам, поэтому в качестве тест-объектов были выбраны представители культурных растений – зерна овса и животных – ветвистоусых рачков рода дафний [14–16]. На основании результатов токсичности обоснована экологическая безопасность ВАВС и биопозитивность материалов на ее основе.

Таким образом, теоретически обоснована и экспериментально подтверждена возможность получения высококонцентрированной алюмосиликатной вяжущей суспензии на основе гранодиоритов и изучены ее основные свойства.

**Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента для молодых кандидатов МК-5980.2018.8 и в рамках реализации Программы развития опорного университета на базе БГТУ им. В.Г. Шухова.*

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Шаповалов Н.А., Строкова В.В., Череватова А.В. Управление структурой и свойствами высококонцентрированных дисперсных систем с использованием нанопроцессов и технологий // Промышленное и гражданское строительство. 2007. № 8. С. 17–18.
2. Строкова В.В., Череватова А.В., Павленко Н.В., Мирошников Е.В., Шаповалов Н.А. Оценка эффективности применения наноструктурированного вяжущего при получении легко-весных ячеистых композитов // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2011. № 4. С. 48–51.
3. Павленко Н.В., Строкова В.В., Череватова А.В., Жерновский И.В., Нелюбова В.В., Капуста М.Н. Эффективность применения наноструктурированного вяжущего при получении ячеистых композитов // Строительные материалы. 2012. № 6. С. 10–12.
4. Sivalneva M.N., Pavlenko N.V., Pastushkov P.P., Strokova V.V., Netsvet D.D., Shapovalov N.A. Steam curing characteristics of cellular concrete on the basis of nanostructured binders // Journal of Fundamental and Applied Sciences. 2016. Т. 8. № 3S. P. 1480.

5. Строкова В.В., Павленко Н.В., Мирошников Е.В. Комплексная система мониторинга и управления процессом получения наноструктурированного вяжущего // Строительные материалы. 2011. № 5. С. 54–56.
6. Pavlenko N.V., Strokova V.V., Cherevatova A.V., Netsvet D.D., Miroshnikov E.V. Cellular concrete based on nanostructured perlite binder // Applied Mechanics and Materials. 2014. Т. 496–500. Pp. 2383–2386.
7. Строкова В.В., Павленко Н.В., Капуста М.Н. Принципы получения ячеистых фибробетонов с применением наноструктурированного вяжущего // Academia. Архитектура и строительство. 2013. № 3. С. 114–117.
8. Череватова А.В., Строкова В.В., Жерновский И.В. Минеральные наноструктурированные вяжущие. Природа, технология и перспективы применения. Белгород: Изд-во БГТУ, 2010. 161 с.
9. Жерновский И.В., Осадчая М.С., Череватова А.В., Строкова В.В. Алумосиликатное наноструктурированное вяжущее на основе гранитного сырья // Строительные материалы. 2014. № 1–2. С. 38–41.
10. Строкова В.В., Айзенштадт А.М., Сивальнева М.Н., Кобзев В.А., Нелубова В.В. Оценка активности наноструктурированных вяжущих термодинамическим методом // Строительные материалы. 2015. № 2. С. 3–9.
11. Гоберис С., Стонис Р. О некоторых особенностях пластифицирования низкоцементного жаростойкого бетона раствором силиката натрия // Новые огнеупоры. 2004. № 9. С. 48–51.
12. Пивинский Ю.Е., Ермак Ю.Н., Череватова А.В., Шаповалов Н.А. О влиянии разжижающих добавок на реотехнологические свойства ВКВС боксита // Новые огнеупоры. 2003. № 5. С. 91–97.
13. Вакуленко И.А., Песчанская В.В., Шебанова Н.В., Чистяков В.Г. Влияние триполифосфата натрия на свойства низкоцементных бетонов // Вестник национального технического университета «ХПИ». Вып. 26. 2007. С. 58–61.
14. Строкова В.В., Нелубова В.В., Рыкунова М.Д., Калатози Э.К. Оценка фитотоксичности композитов с биоцидными компонентами // Биосферная совместимость: человек, регион, технологии. 2016. № 4 (16). С. 22–30.
15. Kozhukhova N.I., Zhernovsky I.V., Strokova V.V., Evaluation of geopolymer binders biopositivity based on low-calcium fly ash, International // Journal of Applied Engineering Research. 2015. Vol. 10. №15. Pp. 35527–35529.
16. Strokova V.V., Nelubova V.V., Sivalneva M.N., Kobzev V.A. Phytotoxicity Analysis of Different Compositions of Nanostructured Binder // Key engineering materials. 2017. Vol. 761. Pp. 189–192.

Информация об авторах

Кобзев Вадим Алексеевич, аспирант, кандидат технических наук, доцент кафедры строительного материаловедения, изделий и конструкций.

E-mail: 9087815876@mail.ru

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Сивальнева Мариана Николаевна, кандидат технических наук, доцент кафедры материаловедения и технологии материалов.

E-mail: 549041@mail.ru

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Нелубова Виктория Викторовна, кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры материаловедения и технологии материалов

E-mail: nelubova@list.ru

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Поступила в печать 2017 г.

© Кобзев В.А., Сивальнева М.Н., Нелубова В.В., 2018

V.A. Kobzev, M.N. Sivalneva, V.V. Nelyubova HIGHLY-CONCENTRATED ALUMINOSILICATE BINDING SUSPENSION FROM GRANODIORIT

Currently, one of the priority areas of innovative technologies is the production of cement-free binders and the use of alternative raw materials in production processes. The solution of these problems is possible due to the development of athermal synthesis binders on the basis of silicate and aluminosilicate natural and

technogenic raw materials. This type of binders includes highly concentrated, also nanostructured, binding suspensions, obtained by wet grinding technology, the range of raw materials for which is still limited. The composites developed on the basis of cement-free nanostructured binders differ in insufficiently high strength parameters, which is related both to the characteristics of the raw material and to the insufficient optimization of technological concepts. The use of raw materials with an inherently stronger matrix will ensure the formation of a binder with the required technical properties, which will allow obtaining materials based on them with enhanced characteristics.

Keywords: *highly concentrated binder, cement-free, modification, mechanoactivation*

Information about the authors

Vadim A. Kobzev, Postgraduate student.

E-mail: 9087815876@mail.ru

Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov.

Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Mariana N. Sivalneva, PhD, Assistant professor.

E-mail: 549041@mail.ru

Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov.

Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Viktoriya V. Nelyubova, PhD, Assistant professor.

E-mail: nelubova@list.ru

Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov.

Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Received in October 2017