

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ДОБАВОК НА АКТИВНОСТЬ ИЗВЕСТКОВО-КРЕМНЕЗЕМИСТЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Луцкий Е.С., Доценко Ю.В., Сидорова Н.В., Шинкевич Е.С.
(Одесская государственная академия строительства и архитектуры)

В работе приведены исследования влияния различных видов добавок на химическую активность дисперсных систем. На основе натуральных и вычислительных экспериментов проанализирована химическая активность минеральных добавок по количеству связанного гидроксида кальция в зависимости от их удельной поверхности. Проведен сравнительный анализ влияния различных видов добавок на количество связанного гидроксида кальция в механоактивированных системах.

В настоящее время накоплен значительный опыт применения добавок для регулирования свойств дисперсных систем на различных этапах структурообразования. Все большее значение приобретает введение тонкомолотых добавок в минеральные вяжущие вещества. Добавки-наполнители вводятся как для придания возникающим на их основе гетерогенным структурам необходимых структурно-реологических свойств, так и для получения материалов с показателями, удовлетворяющими требованиям современного строительства [1, 2].

Эффективность применения тонкодисперсных кремнеземсодержащих добавок определяется химическим взаимодействием содержащегося в них кремнезема с гидроксидом кальция, а также заменой ими части молотого кварцевого песка [3, 4].

Замена молотого кварцевого песка в известково-кремнеземистом вяжущем минеральной добавкой позволяет также снизить затраты на помол почти на порядок [5, 6]. При помоле сырьевых материалов следует стремиться к оптимальной дисперсности минеральных добавок, обеспечивающих эффективное их применение [7, 8, 9].

Объект исследования: известково-кремнеземистые дисперсные системы, содержащие кристаллический и аморфный кремнезем, с различными видами добавок.

Предмет исследования: влияние кристаллического и аморфного кремнезема на химическую активность механоактивированных дисперсных систем, содержащего различного вида добавок.

В исследовании проанализировано два типа дисперсных систем:

– системы на известково-кремнеземистом вяжущем, в которых в качестве кремнеземистого компонента использован молотый кристаллический кварцевый песок с различной величиной удельной поверхности: $S_{кв1}=350$, $S_{кв2}=425$, $S_{кв3}=500$ м²/кг;

– системы на известково-кремнеземистом вяжущем, в которых в качестве кремнеземистого компонента использован аморфный кремнезем в виде трепела, который размалывался до тех же значений величины удельной поверхности, что и кварцевый песок.

Для количественной оценки химической активности минеральной добавки использовалась уточненная стандартная методика, основанная на определении количества гидроксида кальция, поглощенного из раствора определенной концентрации в заданный промежуток времени ДСТУ Б А.1.1-49-94 [10]. В качестве добавок в известково-кремнеземистые дисперсные системы вводились добавка щелочи NaOH, жидкого стекла $Na_2O \cdot nSiO_2 + mH_2O$ [11, 12] и двухводного гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

Дисперсные системы подвергались механохимической активации в смесителе-активаторе [13]. Дисперсные системы готовились в следующей последовательности. В соответствии со стандартной методикой готовился раствор гидроксида кальция заданной концентрации (на 25л дистиллированной воды – 50 мг CaO). Добавки NaOH и жидкого стекла вводились в раствор. Полученной смесью затворялся кремнеземистый компонент дисперсной системы с заданной удельной поверхностью, непосредственно перед механохимической активацией. Титрования проводились в течение 30 дней через каждые двое суток. Определялось суммарное значение поглощенного гидроксида кальция в течение месяца и за период между отдельными титрованиями. Эти показатели служили параметрами выхода ЭС моделей.

Два натуральных эксперимента (для каждого типа дисперсных систем) проводились по одному и тому же 24-точечному плану вида "треугольники на кубе" типа MTQ [14]. В каждом плане варьируются одновременно три зависимых (смесевых) и три независимых фактора состава. В качестве трех смесевых факторов фиксировалась удельная поверхность кремнеземистого компонента (в первом эксперименте – трепела, во втором – в молотого кварцевого песка) на одинаковых уровнях: $v_1=S_1=350$, $v_2=S_2=425$, $v_3=S_3=500$ м²/кг. Эти факторы связаны линейной зависимостью: $v_1+v_2+v_3=1$. В качестве трех независимых факторов в обоих экспериментах изменялись содержание добавок: NaOH – $X_4=0 \div 1\%$, гипса – $X_5=0 \div 5\%$ и жидкого стекла – $X_6=0 \div 1\%$.

В результате реализации эксперимента получены две экспериментально-статистические модели. Модель (1) описывает влияние исследуемых факторов на активность дисперсной системы, содержащей аморфный кремнезем. Модель (2) описывает влияние этих же факторов на активность дисперсной системы, содержащей кристаллический кварц. Химическая активность дисперсных систем характеризовалась количеством химически связанного из раствора гидроксида кальция, мг/г (A_1 и A_2 соответственно).

$$\ln A_1 = \begin{array}{|l|} \hline \begin{array}{|l|} \hline \begin{array}{|l|} \hline 4.634v_1 \quad +0.361v_1v_2 \\ +4.603v_2 \quad +0.455v_1v_3 \\ +4.554v_3 \quad +0,863v_2v_3 \\ \hline \end{array} \\ \hline \begin{array}{|l|} \hline \begin{array}{|l|} \hline +0.081v_1x_4 \quad -0.03v_1x_5 \quad -0.051v_1x_6 \\ +0.141v_2x_4 \quad +0.024v_2x_5 \quad \pm 0v_2x_6 \\ +0.127v_3x_4 \quad -0.056v_3x_5 \quad -0.144v_3x_6 \\ \hline \end{array} \\ \hline \begin{array}{|l|} \hline \begin{array}{|l|} \hline -0.023x_4^2 \quad -0.024x_4x_5 \\ \pm 0x_5^2 \quad -0.007x_4x_6 \\ +0.035x_6^2 \quad +0.012x_5x_6 \\ \hline \end{array} \\ \hline \end{array} \\ \hline \end{array} \quad (1)$$

$$\ln A_2 = \begin{array}{|l|} \hline \begin{array}{|l|} \hline \begin{array}{|l|} \hline +3.888v_1 \quad +0.271v_1v_2 \\ +3.882v_2 \quad +0.332v_1v_3 \\ +3.819v_3 \quad +0.570v_2v_3 \\ \hline \end{array} \\ \hline \begin{array}{|l|} \hline \begin{array}{|l|} \hline +0.046v_1x_4 \quad \pm 0v_1x_5 \quad \pm 0v_1x_6 \\ +0.084v_2x_4 \quad +0.027v_2x_5 \quad +0.361v_2x_6 \\ +0.078v_3x_4 \quad -0.028v_3x_5 \quad \pm 0v_3x_6 \\ \hline \end{array} \\ \hline \begin{array}{|l|} \hline \begin{array}{|l|} \hline \pm 0x_4^2 \quad \pm 0x_4x_5 \\ +0.024x_5^2 \quad \pm 0x_4x_6 \\ +0.030x_6^2 \quad \pm 0x_5x_6 \\ \hline \end{array} \\ \hline \end{array} \\ \hline \end{array} \quad (2)$$

Модели рассчитаны с использованием типовой версии программы SOMREX, реализующей последовательный регрессионный анализ с генерируемой ошибкой эксперимента.

Объемные диаграммы изменения химической активности дисперсных систем построены для аморфного кремнезема со смешанной удельной поверхностью S_1 и S_3 в равных частях (1:1) и представлены на рис. 1а и кристаллического кварца – на рис. 1б. Максимальные значения химической активности двух типов дисперсных систем отличаются в 2.52 раза: $A_1=151.8$ мг/г и $A_2=60.3$ мг/г. Максимальные значения A_1 и A_2 достигнуты при максимальном содержании в дисперсной системе добавки щелочи. Введение добавки жидкого стекла несколько снижает химическую активность дисперсных систем: на аморфном кремнеземе на 21% (с 151.8 до 120 мг/г), на кристаллическом кварце – на 8.8% (с 60.3 до 55 мг/г).

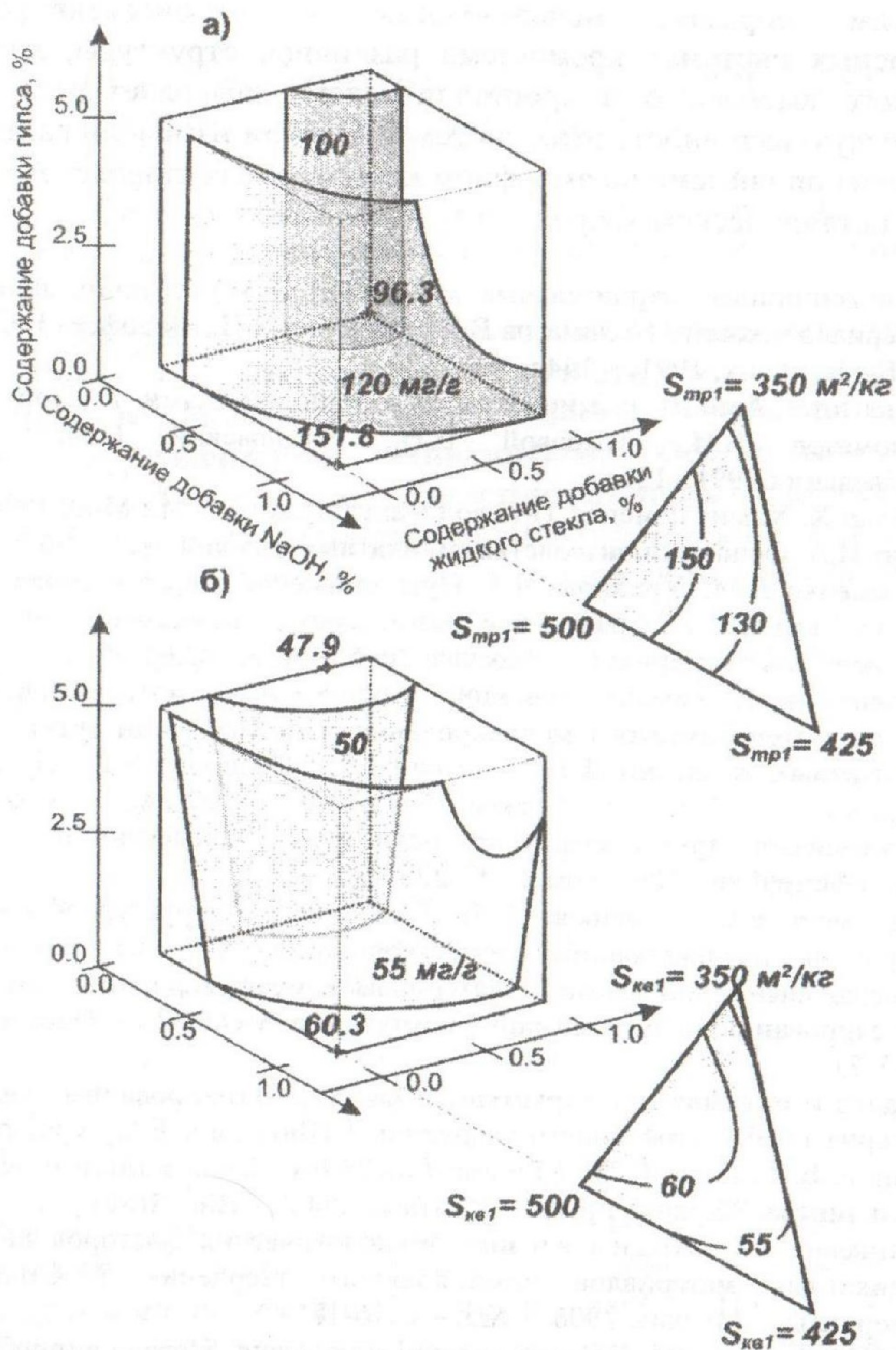


Рис. 1. Изменение активности известково-кремнеземистых дисперсных систем под влиянием трех различных видов добавок (изоповерхности на кубе) с учетом оптимальной величины удельной поверхности (изолинии на треугольниках), обеспечивающей максимум химической активности А:

- дисперсные системы, содержащие аморфный кремнезем в виде трепела – а;
- дисперсные системы, содержащие кристаллический кварц – б.

Таким образом, использование в механоактивированных дисперсных системах кремнезема различной структуры, химически активного аморфного и кристаллического, позволяет регулировать химическую активность этих систем. При этом изменение активности в дисперсной системе на аморфном кремнеземе составляет $\Delta A_1 = 1.58$, а на кристаллическом кварце – $\Delta A_2 = 1.26$ раз.

1. Композиционные строительные материалы и конструкции пониженной материалоемкости / Соломатов В.И., Выровой В.Н., Дорофеев В.С., и др. – К.: Будівельник, 1991. – 144с.
2. Цементные бетоны с минеральными наполнителями / Дворкин Л.И., Соломатов В.И., Выровой В.Н., Чудновский С.М. – Киев: Будівельник, 1991. – 136с.
3. Тейлор Х. Химия цемента. Перевод с английского. – М.: Мир, 1996. – 560с.
4. Хинт И.А. Основы производства силикатных изделий. – Л., 1962. – 602с.
5. Сулименко Л.М., Урханова Л.А. Пути снижения энергетических затрат на производство известково-кремнеземистых вяжущих веществ // Строительные материалы. – Москва, 2006. – № 3. – С.63-65.
6. Анализ экологических аспектов строительного материаловедения на основе математического моделирования и оптимизации активированных силикатных композиций / Шинкевич Е.С., Сидорова Н.В., Луцкин Е.С., Парамонов Ю.Д. // Межрегиональные проблемы экологической безопасности: труды междунар. науч.-практ. конференции. – Сумы – Санкт-Петербург, 2002. том 2 – С. 228-232.
7. Шинкевич Е.С., Сидорова Н.В. Особенности структурообразования и твердения активированных известково-кремнеземистых композиций с минеральными добавками. // Материалы к международному семинару по моделированию и оптимизации композитов МОК'42. – Одесса, 2001. – С.52-53.
8. Анализ и оптимизация структуры и свойств активированных силикатных материалов безавтоклавного твердения / Шинкевич Е.С., Сидорова Н.В., Луцкин Е.С., Гнып О.П. // Вісник ДонДАБА. Композиційні матеріали для будівництва: Зб. наук. праць. – Макіївка, 2003. – Вип. 1(38). – С.172-178.
9. Шинкевич Е.С. Анализ влияния технологических факторов на свойства силикатных материалов неавтоклавного твердения // Строительные материалы. – Москва, 2006. – №3. – С.16-18.
10. ДСТУ Б А.1.1-49-94. Добавки активні мінеральні. Методи випробувань.
11. Корнеев В.И., Данилов В.В. Жидкое и растворимое стекло. – Санкт-Петербург: Стройиздат СПб. – 1996. – 316с.
12. Бабушкина М.И. Жидкое стекло в строительстве. – Кишинев, 1971. – 223с.
13. Барабаш І.В. Механохімічна активація мінеральних в'язучих речовин: Навчальний посібник. – Одеса, – 2002. – 100с.
14. ЭВМ и оптимизация композиционных материалов // Вознесенский В.А., Ляшенко Т.В., Иванов Я.П., Николов И.И.. – К.: Будивельник, 1989. – 240с.