

УДК 666.965(063):519.2

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ НА АКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСНО-АКТИВИРОВАННЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ ОТДЕЛЬНЫХ ВИДОВ АКТИВАЦИИ

Ю.В.Доценко, Е.С.Шинкевич, Н.В. Сидорова

Одесская государственная академия строительства и архитектуры

Одним из наиболее активных потребителей энергии является строительный комплекс. Опыт показывает, что возможностей для развития энергосберегающих технологий в строительстве существует множество. Совершенствование современных и разработка новых технологий направлено на снижение энергоемкости, нивелирование негативного влияния на окружающую среду, экономии сырьевых ресурсов за счет применения дешевого местного вторичного сырья, а также на разработку эффективных материалов.

Одним из перспективных технологических приемов является активация, которая может быть применена для обработки как отдельных компонентов смеси, так и всей смеси в целом.

Переход от автоклавной обработки к энерго- и экосберегающей неавтоклавной технологии обеспечен комплексной активацией силикатобетонной мелкозернистой смеси, состоящей из последовательного цикла различных видов и способов активации: механической, кислотной, сульфатной, щелочной, щелочеземельной, механохимической активации кремнезема в водной среде, смесителя-активатора и термоактивации: внутренней и внешней [2, 4, 5].

В исследовании активность дисперсных систем (ДС) определялась на модельных системах в количественном соотношении соответствующим реальным составам известково-кремнеземистого вяжущего и сухой смеси. Исследовались вяжущие в виде ДС 2-х видов: известково-кремнеземистые и известково-трепельные, подверженные механохимической обработке и без нее.

Для оценки вкладов каждого вида активации в комплексную нами принят показатель активности ДС. Активность оценивалась способностью известково-кремнеземистой ДС связывать гидроксид кальция.

Для оценки влияния разных видов активаций на активность был проведен ряд экспериментов по 6-ти факторному 24-точечному плану «треугольники на кубе»[3]. В плане одновременно варьируются три

зависимых и три независимых фактора состава. В качестве трех независимых факторов в экспериментах изменялось содержание неорганических добавок: щелочи - NaOH – (0,5±1)% от массы вяжущего, жидкого стекла – (1÷5)% и гипса - CaSO₄·2H₂O – (2÷4)%. В качестве трех зависимых смесевых факторов фиксировалась площадь удельной поверхности кремнеземсодержащих компонентов – трепела и песка на одних и тех же уровнях: $v_1=S_1=400$ м²/кг, $v_2=S_2=500$ м²/кг, $v_3=S_3=600$ м²/кг.

По результатам экспериментов рассчитаны экспериментально-статистические (ЭС) модели, по которым построены диаграммы изменения активности под влиянием перечисленных выше 6 факторов для разных видов и способов активации [5].

В соответствии с принципом Ле-Шателье под влиянием различных видов активации осуществляется смещение равновесия в ДС в ту или иную сторону. В результате изменяются все термодинамические характеристики системы [1].

Количественная оценка и сравнительный анализ влияния на активность ДС кислотной, механической и механохимической видов активации.

Для оценки вкладов кислотной и механохимической активации за эталон принята активность неактивированных (т.е. без механохимической обработки) ДС на кварцевом песке - A_n с разной заданной удельной поверхностью.

Для определения вклада кислотной активации было проведено 2 эксперимента по определению активности известково-кремнеземистой и известково-трепельной систем. Эти системы не подвергались механохимической обработке. Кислотная активация осуществляется за счет замены кристаллического кварца опал-кристоболитовыми породами аморфно-кристаллической структуры.

Количественная оценка вклада кислотной активации оценена обобщающим показателем, равным отношению активности ДС на трепеле к активности ДС на песке - $\delta A^k = A_{тр}/A_n$. Данные представлены в таблице 1. В зависимости от вида активации активность известково-кремнеземистых ДС изменяется в широких диапазонах. Активность систем на трепеле изменяется от 96 до 152 мг/г, а на песке - от 38 до 58 мг/г, причем максимальные значения активности этих ДС достигнуты на составе с максимальным содержанием добавки щелочи NaOH.

Для определения вклада механохимической активации были проведены еще 2 эксперимента на тех же известково-кремнеземистых

и известково-трепельных ДС по такому же плану с такими же факторами, но эти ДС подверглись механохимической обработке в водной среде скоростного смесителя-активатора.

Таблица 1

Количественная оценка влияния на активность ДС кислотной, механической и механохимической активации

Вид активации		Условные обозначения активации		Удельная поверхность кремнеземсодержащего компонента, м ² /кг			δA_{\max}
				400	500	600	
кислотная активация	1	$A_{\text{тр}}$	152	146	152	3.0	
	2	$A_{\text{пнм}}$	38				
	3	$A_{\text{п}}$	51	53	58		
	4	$\delta A^{\text{к}}$	3.0	2.8	2.6		
механ. акт		5	$\delta A^{\text{к+мех}}$	4.0	3.84	4.0	4.0
механо-химическая активация	трепель	6	$A_{\text{тр}}^{\text{мха}}$	192	186	191	1.34
		7	$\delta A_{\text{тр}}^{\text{мха}}$	1.34	1.3	1.25	
	песок	8	$A_{\text{п}}^{\text{мха}}$	68	72	70	1.63
		9	$A_{\text{пнм}}^{\text{мха}}$	44			
		10	$\delta A_{\text{п}}^{\text{мха}}$	1.51	1.63	1.42	
		11	$\delta A_{\text{пнм}}^{\text{мха}}$	1.16	1.16	1.16	
синергетический эффект		12	δA_1	3.8	3.5	3.3	3.8
		13	δA_2	5.05	4.9	5.03	5.05
Расшифровка условных обозначений							
1,3	$A_{\text{тр}}, A_{\text{п}}$		активности трепела и песка соответственно				
2	$A_{\text{пнм}}$		активность немолотого песка.				
4	$\delta A^{\text{к}} = A_{\text{тр}} / A_{\text{п}}$		изменение активности ДС за счет замены песка трепелом				
5	$\delta A^{\text{к+мех}} = A_{\text{тр}} / A_{\text{пнм}}$		изменение активности ДС за счет замены немолотого песка трепелом				
6,8	$A_{\text{тр}}^{\text{мха}}, A_{\text{п}}^{\text{мха}}$		активности механоактивированного трепела и песка соответственно				
7	$A_{\text{пнм}}^{\text{мха}}$		активность механоактивированного немолотого песка				
9	$\delta A_{\text{тр}}^{\text{мха}} = A_{\text{тр}}^{\text{мха}} / A_{\text{тр}}$		изменение активности ДС за счет механохимической активации трепела.				
10	$\delta A_{\text{п}}^{\text{мха}} = A_{\text{п}}^{\text{мха}} / A_{\text{п}}$		изменение активности ДС за счет механохимической активации песка.				
11	$\delta A_{\text{пнм}}^{\text{мха}} = A_{\text{пнм}}^{\text{мха}} / A_{\text{пнм}}$		изменение активности ДС за счет механохимической активации немолотого песка.				
12	$\delta A_1 = A_{\text{тр}}^{\text{мха}} / A_{\text{п}}$		изменение активности ДС за счет кислотной и механохимической активаций.				

13	$\delta A_2 = A_{\text{тр}}^{\text{мха}} / A_{\text{пшм}}$	изменение активности ДС за счет кислотной, механической и механохимической активаций
----	--	--

Влияние механохимической активации на активность ДС количественно оценено двумя обобщающими показателями, которые рассчитаны как отношение активности механоактивированной ДС к неактивированной ДС отдельно на трепеле - $\delta A_{\text{тр}}^{\text{мха}} = A_{\text{тр}}^{\text{мха}} / A_{\text{тр}}$ и отдельно на песке - $\delta A_{\text{п}}^{\text{мха}} = A_{\text{п}}^{\text{мха}} / A_{\text{п}}$. Максимальные значения активности механоактивированных ДС на трепеле составляет – 192 мг/г, а на песке - 70, а неактивированных дисперсных систем - 152 и 58мг/г соответственно.

Таким образом, за счет замены песка трепелом в механоактивированных дисперсных системах активность увеличивается в 2,1 раза, а в неактивированных дисперсных системах – в 3 раза. Следует учитывать, что абсолютное значение активности механоактивированных ДС увеличивается в 1,34 раза на трепеле и в 1,63 раза – на песке. Механохимическая обработка песка на 29% эффективнее обработки трепела, а замена песка трепелом в необработанных дисперсных систем на 50% эффективнее, чем в обработанных ДС.

Однако следует учитывать значительную роль трепела в формирование структуры и свойств. А возможность его введения в смесь обусловлена эффектами, сопутствующими механохимической активации: в частности, снижением вязкости смеси более чем на порядок, уменьшением водотвердого отношения до 3-х раз, и как результат – снижением плотности до 25%.

В последнем столбце представлены значения синергетических взаимодействий за счет совместного применения кислотной и механохимической активаций. Синергетический эффект оценен обобщающим показателем в виде отношения активности механоактивированных ДС на трепеле к активности неактивированной ДС на песке, т.е. к эталонному значению - $\delta A_1 = A_{\text{тр}}^{\text{мха}} / A_{\text{п}}$.

Так как за счет механохимической обработки активность повышается до 67%, а за счет замены песка трепелом – до 3-х раз, то можно сделать вывод, что механохимическая активация (в сравнении с кислотной) вносит значительно меньший вклад в совместную их активацию.

Таким образом, основная функция механохимической обработки для данных систем заключается в возможности понижения водотвердого отношения с 1,2 до 0,33-0,35 при одновременном снижении вязкости, что обеспечивает возможность введения аморфно-кристаллических пород с высокой водопотребностью и снижение плотности без снижения морозостойкости.

А если учитывать механическую обработку песка, т.е. предварительный помол кварцевого песка как компонента вяжущего, то с учетом синергетических взаимодействий активность дисперсных систем может быть увеличена более чем в 5 раз.

Величину синергетических взаимодействий можно регулировать режимами механохимической обработки (скоростью вращения и длительностью механохимической активации) и тонкостью помола компонентов.

Количественная оценка и сравнительный анализ влияния на активность ДС щелочеземельной и щелочной видов активации.

В таблице 2 представлена количественная оценка влияния щелочеземельной активации за счет повышенного содержания извести в сравнении с автоклавными бетонами и за счет замены гашеной извести на негашеную. Проанализирована активность для 2-х составов вяжущего: с содержанием извести как у автоклавных бетонов - 10% - $A_{в(и=10\%)}$ и содержанием извести - 20% - $A_{в(и=20\%)}$. Количественная оценка определена как отношение активности вяжущего с повышенным содержанием извести к обычному - $\delta A_{и\%}^{шт}$. Этот показатель в зависимости от удельной поверхности трепела варьируется от 3 до 10%.

Таблица 2

Количественная оценка вклада щелочеземельной активации

Щелочеземельная активация	Способ активации	Условные обозначения активации		Удельная поверхность кремнеземсодержащего компонента, м ² /кг			δA_{max}
				400	500	600	
	КОЛ-ВО ИЗВЕСТИ	1	$A_{в(и=10\%)}$	132,8	130,7	132	1,1
		2	$A_{в(и=20\%)}$	145,9	134,8	140,9	
		3	$\delta A_{и\%}^{шт}$	1,1	1,03	1,07	
	ВИД ИЗВЕСТИ	4	$A_{в(иг.и)}$	145,9	134,8	140,9	1,18
		5	$A_{в(г.и)}$	123,6	121,9	121,2	
		6	$\delta A_{и\%}^{шт}$	1,18	1,11	1,16	
Расшифровка условных обозначений							
1	$A_{в(и=10\%)}$	активность вяжущего, в составе которого 10% извести.					
2	$A_{в(и=20\%)}$	активность вяжущего, в составе которого 20% извести					
3	$\delta A_{и\%}^{шт} = A_{в(и=10\%)} / A_{в(и=20\%)}$	изменение активности вяжущего за счет повышенного содержания извести					
4	$A_{в(иг.и)}$	активность вяжущего на негаш. извести					
5	$A_{в(г.и)}$	активность вяжущего на гаш. извести					
6	$\delta A_{и\%}^{шт} = A_{в(иг.и)} / A_{в(г.и)}$	изменение активности вяжущего за счет замены вида извести					

Для оценки вклада щелочеземельной активации было проведено еще 2 эксперимента: в первом - в вяжущем использована негашеная известь, а во втором – гашеная. Активность вяжущего на негашеной извести - $A_{в(нг.и)}$ больше на 11-18% активности вяжущего на гашеной извести - $A_{в(г.и)}$.

Щелочная активация осуществлялась за счет введения добавок: щелочи и щелочесодержащего жидкого стекла. Количественная оценка вклада проводилась по аналогичной схеме и однотипным обобщающим показателям.

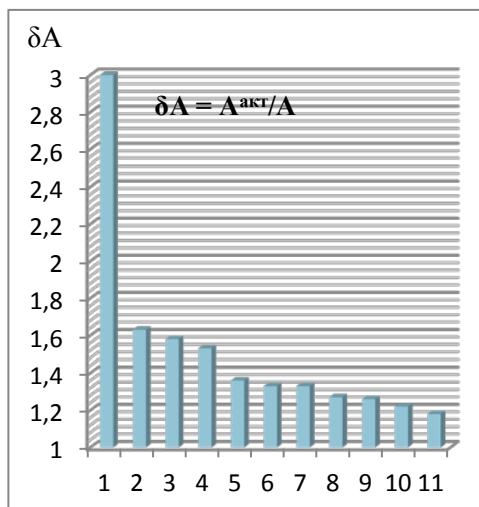
Результаты ЭС-моделирования представлены в таблице 3. Так, за счет введения жидкого стекла активность - $\delta A_{ж.ст}^{щел} = A_{в+ж.ст} / A_{в}$ увеличивается на 26%, за счет введения щелочи - $\delta A_{щ}^{щел} = A_{в+щ} / A_{в}$ – на 33 %, и синергетический эффект - $\delta A^{щел} = A_{в+ж.ст+щ} / A_{в}$ от одновременного введения этих добавок – 33%.

Таблица 3

Количественная оценка вклада щелочной активации

Щелочная активация	Способ активации	Условные обозначения активации		Удельная поверхность кремнеземсодержащего компонента, м ² /кг			δA_{max}
				400	500	600	
				жидкое стекло	1	$A_{в}$	
2	$A_{в+ж.ст.}$	170,4	169,5		169,6		
3	$\delta A_{ж.ст.}^{щел} = A_{в+ж.ст.} / A_{в}$	1,18	1,26		1,21		
щелочь	1	$A_{в}$	145,9	134,8	140,9	1,33	
	4	$A_{в+щ}$	179,3	179,4	178,7		
	5	$\delta A_{щ}^{щел} = A_{в+щ} / A_{в}$	1,25	1,33	1,27		
синергетический эффект	1	$A_{в}$	145,9	134,8	140,9	1,33	
	6	$A_{в+ж.ст+щ}$	182	176,5	177,5		
	7	$\delta A^{щел} = A_{в+ж.ст+щ} / A_{в}$	1,26	1,33	1,25		
Расшифровка условных обозначений							
1	$A_{в}$	активность вяжущего					
2	$A_{в+ж.ст}$	активность вяжущего с добавкой жидкого стекла.					
3	$\delta A_{ж.ст.}^{щел} = A_{в+ж.ст.} / A_{в}$	изменение активности вяжущего за счет введения добавки жидкого стекла					
4	$A_{в+щ}$	активность вяжущего с добавкой щелочи					
5	$\delta A_{щ}^{щел} = A_{в+щ} / A_{в}$	изменение активности вяжущего за счет введения добавки щелочи					
6	$A_{в+ж.ст+щ}$	активность вяжущего с добавкой жидкого стекла и щелочи					
7	$\delta A^{щел} = A_{в+ж.ст+щ} / A_{в}$	изменение активности вяжущего за счет одновременного введения щелочесодержащих добавок					

Нами проанализировано влияние разных видов активаций на изменение активности. Ниже приведен график ранжирования по обобщающему показателю, равному отношению активности активированных дисперсных систем к неактивированным.



- 1 – кислотная активация
- 2 – мех.+ мха песка
- 3 – мех. активация трепела
- 4 – мех. активация песка
- 5 – мха песка
- 6 – мха трепела
- 7 – щелочная активация (за счет щелочи)
- 8 – синергетический эффект от щелочной активации
- 9 – щелочная активация (за счет ж. стекла)
- 10 – щелочеземельная

активация (замена вида извести)

11 – щелочеземельная активация (повышенное содержание извести).

Выводы

Разные виды и способы активации вносят различный вклад в комплексную активацию и сопровождаются своими сопутствующими эффектами. Причем вклад отдельных видов активации должен оцениваться не только величиной активности дисперсных систем, а порой, в первую очередь, сопутствующими эффектами, которые сопровождают данный вид активации и обеспечивают возможность реализации последующих видов активации.

Summary

On the basis of the developed information-analytical schemes the analysis of the activation processes and a quantitative assessment of the effect on the activity of complex-activated disperse systems of certain types of activation.

Литература

1. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов - М.: Стройиздат, 1986. -407с.

2. Шинкевич Е.С. Развитие научных основ получения известково-кремнеземистых строит. композитов неавтоклавного тв-ия: Дисс.д.т. н. Одесса, 2008. - 327с.

3. Вознесенский В.А., Ляшенко Т.В. ЭС модели в компьютерном материаловедении // Физ.-хим. проблемы строит. матер-ия. – Харьков, 1998. – С.36.

4. Shinkevich, E., Lutskin, E., Dotsenko, J. atal. The influence of Modification of the Structure of Silicate Materials on Their Properties After Non-autoclaved Hardening // Proc. of the 8th Int. Symposium Brittle Matrix Composites 8. - Warsaw, 2006. - P. 517-525.

5. E. Shinkevich, E. Lutskin, J. Dotsenko, atal. Geopolymer aerated composites on silicate matrix of hermal-moisture hardening Bulletin in cercom scientific research institute of construction, 2015, Moldova, Nr 6. – p.141-146.