

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 | $\delta A^{шт}$ | 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 | $\delta A^{шт} = A_{в(иг.и)} / A_{в(г.и)}$ | 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.

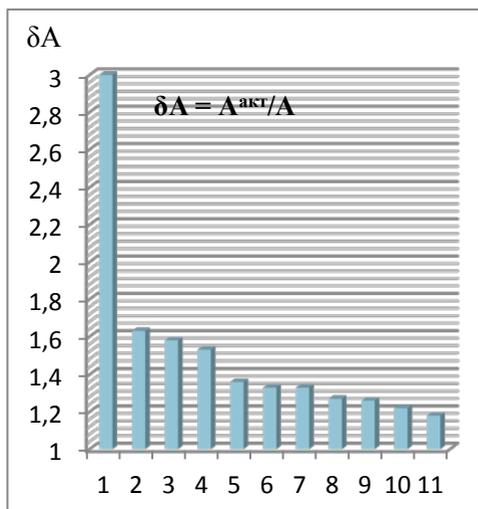
Результаты ЭС-моделирования представлены в таблице 3. Так, за счет введения жидкого стекла активность - $\delta A_{ж.ст}^{щел} = A_{в+ж.ст} / A_{в}$ увеличивается на 26%, за счет введения щелочи - $\delta A_{щ}^{щел} = A_{в+щ} / A_{в}$ – на 33 %, и синергетический эффект - $\delta A^{щел} = A_{в+ж.ст+щ} / A_{в}$ 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 | $A_{в}$ | 145,9 | 134,8 | 140,9 | 1,26 | |
| | 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.