

МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ В ТЕХНОЛОГИИ ПРИГОТОВЛЕНИЯ БЕТОННЫХ СМЕСЕЙ

Барабаш И.В. (Одесская государственная академия строительства и архитектуры, г. Одесса)

Рассмотрен механизм механоактивации цемента в скоростном смесителе-трибоактиваторе. Приведены экспериментальные данные по набору прочности бетонов на механоактивированном цементе, твердеющих в нормальных условиях. Установлено, что предварительная обработка вяжущего в трибоактиваторе позволяет ускорять набор прочности бетоном от 2 до 20 раз по сравнению с традиционно приготовленным бетоном.

Постоянное повышение цен на энергоносители в Украине предопределяет поиск новых энерго- и ресурсосберегающих технологий в производстве бетонных и железобетонных изделий. Технология производства бетонной смеси совершенствуется в следующих направлениях: модернизация существующих типов смесительных установок и создание новых типов смесителей, поиск оптимальной последовательности загрузки и перемешивания компонентов бетонной смеси; разработка комплексных методов, совмещающих в себе интенсивные способы приготовления с предварительным разогревом бетонной смеси; введением минеральных наполнителей и химических добавок, направленно регулирующих свойства растворных и бетонных смесей и скорость их твердения; автоматизация бетонных узлов.

Организация структуры твердеющих композиций на основе минеральных вяжущих, как лиофобных систем с лиофильной границей раздела фаз, в значительной степени определяется уровнем межчастичных взаимодействий, кинетикой и условием протекания гетерофазных реакций.

В свою очередь, как условия межчастичных взаимодействий, так и кинетика гетерогенных процессов, зависят от энергетического состояния поверхности частиц вяжущего. Механоактивация дисперсных материалов реализуется в результате соударения частиц друг с другом, с рабочими органами оборудования и ударе мелющих тел при помоле в шаровых или вибромельницах. Часть энергии

расходуется на образование новых поверхностей за счет разрушения частиц, а часть на модификацию поверхности без разрушения. По данным [1, 2, 3] реакционная способность вяжущих материалов зависит не столько от суммарной поверхности, сколько от ее состояния. Кроме того, изменение размера частиц в процессе механоактивации затрудняет назначение количества вяжущего и воды затворения. Перспективным направлением можно считать механохимическую активацию полиминеральных и полидисперсных вяжущих, связанную с механической обработкой поверхности без их разрушения. Это определило задачу исследования – предложить и проанализировать механизмы механохимической активации грубодисперсных систем с минимальным количеством разрушения частиц дисперсной фазы.

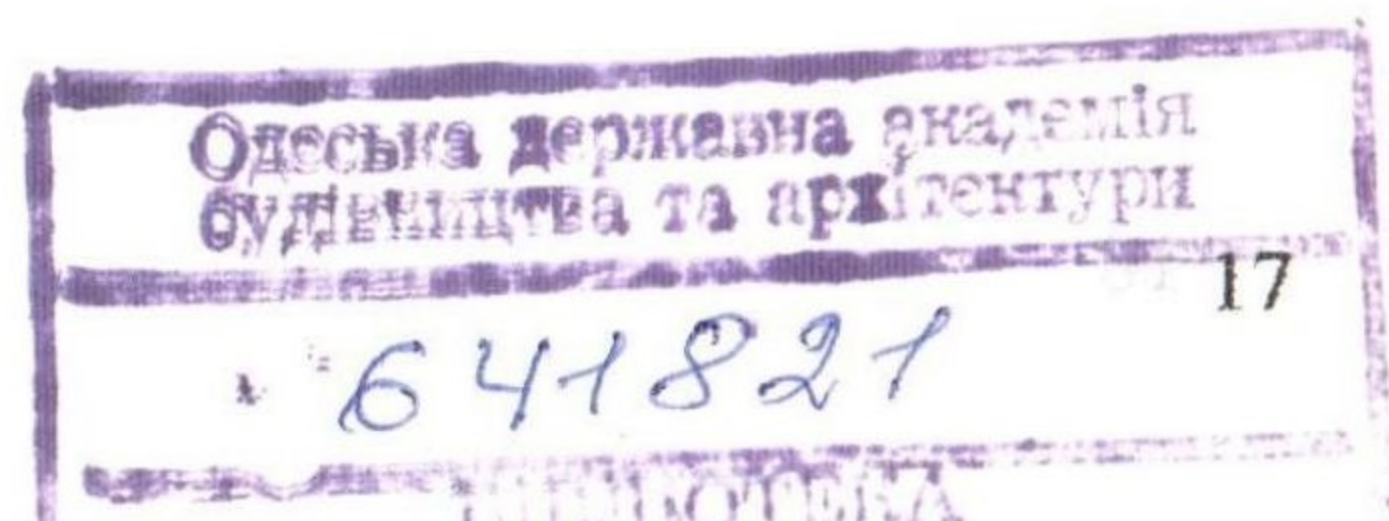
При рассмотрении возможных механизмов механохимической активации полиминеральных и полидисперсных систем примем:

- 1) механохимическая активация частиц дисперсной фазы реализуется за счет их взаимного столкновения;
- 2) механохимическая активация частиц дисперсной фазы происходит в среде, с которой должны взаимодействовать частицы;
- 3) эффективность механоактивации пропорциональна площади поверхности механически обработанных частиц.

В физике столкновением частиц называют процесс, в котором в начальный момент частицы являются свободными. При этом импульс частиц ориентированы таким образом, что частицы начинают взаимодействовать друг с другом. Различают:

- а) упругое столкновение, в результате которого внутреннее состояние частиц не меняется;
- б) неупругое столкновение, при котором внутреннее состояние изменяется;
- в) столкновение слипающихся частиц;
- г) неупругое столкновение без слипания частиц.

Как правило, описание процесса столкновения любого вида сводится к определению импульсов частиц до и после столкновения (макроскопических состояний) при известных массах частиц m_i и скорости их движения v_i . В результате подобных столкновений может произойти упругий или неупругий отскок, слипание частиц и разделение частиц на части с образованием новой поверхности. Как правило, разрушение частиц, происходит при их соударении со скоростью $V > 80$ м/сек, или при ударе частиц с такой же скоростью с рабочим органом смесителя, или при попадании частиц между



мельющими телами. В силу того, что подобные столкновения ведут к образованию новой поверхности раздела за счет измельчения частиц дисперсной фазы, они будут исключены из дальнейшего анализа.

Вне зависимости от вида столкновений, обращает на себя внимание тот факт, что площадь взаимного столкновения двух частиц может быть сведена к минимуму.

Изменение модели взаимодействия двух тел позволяет выделить локальную площадь взаимодействия соизмеримую с площадью элементарных частиц. Если принять, что сила взаимодействия P отличается от 0, $P \neq 0$, то при площади взаимодействия $S \rightarrow 0$, возникающие напряжения σ стремятся к значительной величине: $\sigma = P/S$, при $S \rightarrow 0$, $\sigma \rightarrow \infty$.

Возрастание P приводит к возрастанию напряжений σ_n , вызывающих пластическое деформирование зоны контакта. В работах [3, 4] достаточно подробно описан механизм трансформации локальной зоны взаимодействия двух твердых тел. Отмечается, что такое взаимодействие приводит к возникновению трибоэффектов, вызывающих локальное повышение температуры до $T=1000^\circ\text{K}$, появление жесткого и мягкого излучения, появления трибоплазмы, искажение кристаллической решетки, появление микротрещин. Совокупные явления и процессы взаимодействия частиц при их столкновении приводят к аморфизации поверхности и повышению, тем самым, ее реакционной способности. Конечной целью столкновения частиц должно быть достаточно полное модифицирование частиц дисперсной фазы.

Время «жизни» активированного состояния обработанной поверхности твердых тел ограничено и составляет от $\tau_a=10^{-5}$ сек до $\tau_a=10^5$ сек. Это ограничивает способы полной реализации трибоэффектов в процессах, связанных с технологическими запасами материала. В случае, если активация поверхности твердого тела происходит в среде, с которой она химически взаимодействует, то время возбужденного состояния практически не играет роли. Поэтому столкновение частиц вяжущего должно происходить в воде затворения. Это должно вызвать ускорение процессов растворения и явлений гидратообразования. Кроме того, ускорение диффузионных процессов по зонам микродефектов превышает на несколько порядков по сравнению с диффузией через объем, углубляет фронт реакционной зоны. Если предположить, что микродефекты неравномерно распределены, на поверхности механоактивированных частиц и сами являются качественно отличными, то фронт диффузии будет

неравномерным как для мономинеральных, так и полиминеральных частиц. Это должно вызвать локальную концентрацию продуктов новой фазы на поверхности активированных частиц. Если процесс гидратообразования осуществлять в движущейся среде, то продукты новообразований могут оторваться от поверхности частиц, что вызовет выравнивание концентраций их в объеме дисперсионной среды.

Кроме того, вероятность критической концентрации зародышеобразования на поверхности будет снижаться, что должно вызвать вовлечение новых объемов в химические обменные процессы с дисперсионной средой.

Столкновение частиц, вызывающих модификацию их поверхности, должно быть достаточно частым, происходить каждый раз в других участках поверхности, возникающие при этом напряжения не должны вызывать разрушения частиц. Для выполнения главной задачи – столкновения не должны вызывать разрушения частиц, необходимо избежать условий, при которых частицы сталкиваются при встречном движении. Для этого необходимо обеспечить движение частиц в одном направлении и при этом обеспечить их столкновение и изменение ориентирования. Это возможно осуществить в турбулентном течении, при котором жидкость совершает неустановившееся беспорядочное движение по сложным траекториям. При этом скорость в каждой точке потока хаотически изменяется. Главным условием возникновения турбулентности при течении вязких жидкостей, является преобладание сил инерции при достаточно больших скоростях движения. Критерием оценки вида течения является число Рейнольдса $Re = \rho v l / \eta = v / \nu$, где v и l – характерные скорость и линейный размер, а ρ , η , ν – плотность, динамическая и кинематическая вязкость жидкости. При этом всегда существует такое критическое число Рейнольдса, Re_k , при котором осуществляется турбулентное течение, $Re > Re_k$.

В турбулентном потоке частицы должны периодически сталкиваться друг с другом в зонах пересечения траекторий, в зонах возможных завихрений и в зонах переменных скоростей движения соседних потоков.

Анализ литературных данных показал, что при истечении жидкости из расширяющейся трубы скорость по длине течения непрерывно падает с одновременным повышением давления и вблизи стенок возникает противоположно направленное течение. Это вызывает самопроизвольное возникновение поверхности разрыва, что ведет к образованию вихрей. В этих вихрях происходит преобразование

поступательного движения жидкости в тепло. Достаточно сложная траектория вихрей должна привести к столкновению частичек.

Если в зону действия невозмущенного течения ввести дополнительный источник горизонтального перемещения потока в виде лопасти, то происходит изменение направления и скорости потока. При этом форма лопастей подобрана таким образом, что за лопастями образуются вихри, обеспечивающие достаточно сложные траектории движения частиц.

Совместное действие диффузорного характера течения в расширяющейся вертикальной трубе с принудительным горизонтальным перемещением слоев жидкости с образованием вихревых зон приводит к достаточно сложным, часто пересекающимся траекториям частиц.

Если предположить, что в процессе движения частиц в таких сложных потоках, происходит их вращение, то при каждом очередном столкновении будет активироваться каждый раз новый участок поверхности. Для обеспечения как можно большего количества столкновений необходимо дисперсионную систему многократно пропустить через активную зону механоактивации. Производится это через патрубок с последующим возвратом суспензии в активную зону.

Предложенная принципиальная схема механохимической активации высококонцентрированных грубодисперсных систем обеспечивает механоактивацию частиц дисперсной фазы, проявления трибохимических эффектов в среде с которой происходит их химическое взаимодействие и позволяет обеспечить требуемую эффективность механоактивации [4].

Представлял интерес выяснить кинетику набора прочности бетона на механоактивированном цементе, твердеющего в н.у. ($t = +20\text{ }^{\circ}\text{C}$; $W \geq 95\%$). В качестве независимых факторов в эксперименте были приняты:

$x_1 = 350 \pm 100\text{ кг/м}^3$ – расход вяжущего в бетоне;

$x_2 = 20 \pm 20\%$ – количество молотого кварцевого песка (в % от массы портландцемента).

Планом эксперимента предусматривалось использование суперпластификатора С-3 в количестве 0,8 % (в пересчете на сухое вещество) от массы цемента. В качестве заполнителей для приготовления бетонной смеси использовался кварцевый песок с $M_{кр} = 2,2$ и гранитный щебень фракции 5-20 мм. Приготовление бетонной смеси осуществлялось как по отдельной технологии (с механоактивацией вяжущего) так и по традиционной технологии.

Раздельная технология предусматривала активацию портландцемента и молотого кварцевого песка в суспензии в присутствии добавки С-3 в трибоактиваторе с последующим совмещением ее с мелким и крупным заполнителем в обычной бетономешалке. Подвижность бетонной смеси по осадке конуса в каждой строчке плана принималась равной 2-3 см.

Результаты эксперимента показали резкое ускорение роста прочности бетона на механоактивированном цементе, особенно в раннем возрасте, рис.1.

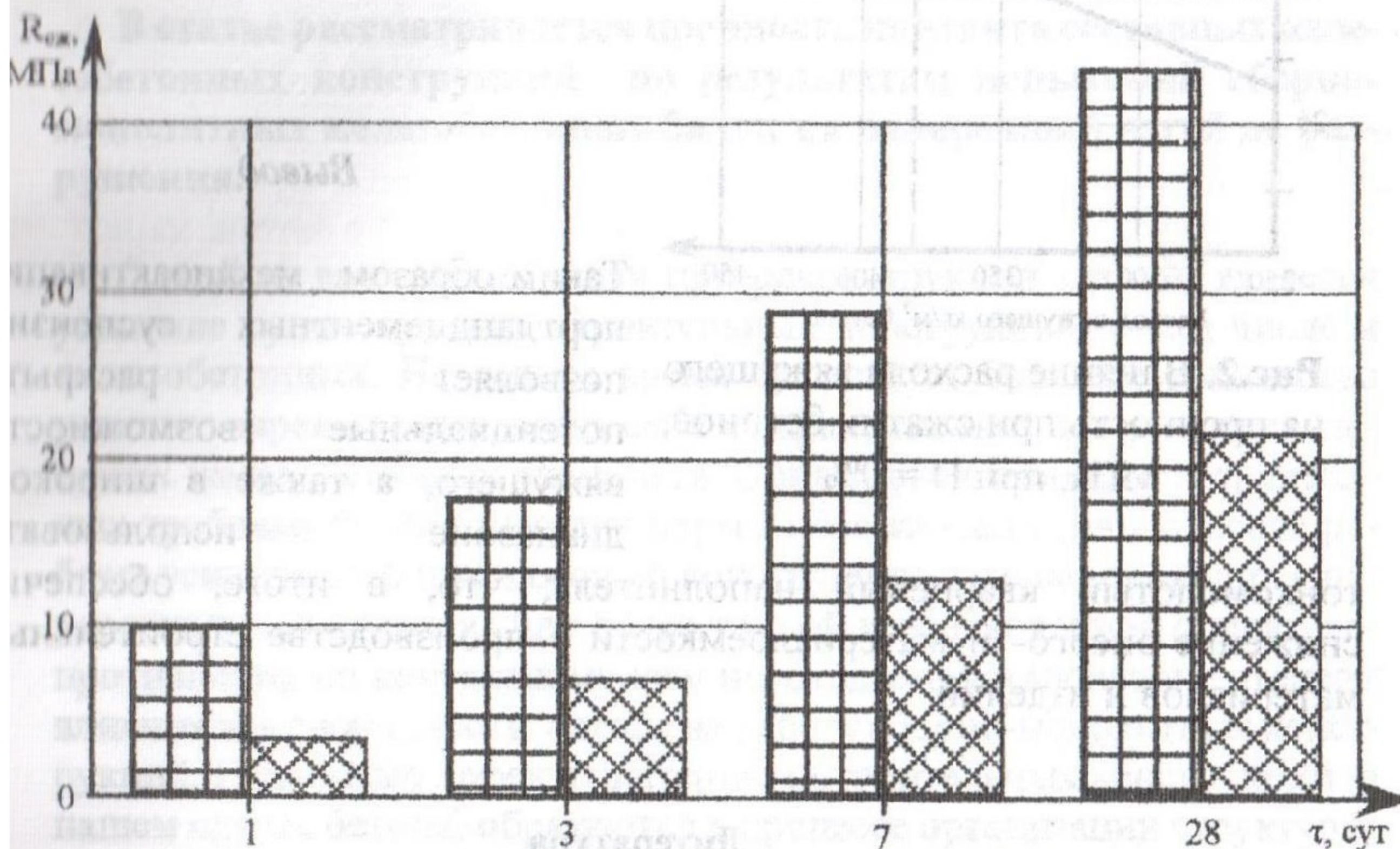


Рис.1. Кинетика набора прочности бетона, твердеющего в нормальных условиях, МПа.

□ PT – раздельная технология с применением механохимической активации вяжущего

▣ TT – традиционная технология приготовления бетонной смеси.

Расход цемента – 350 кг/м³; содержание молотого песка – 40 %.

Прочность бетона при сжатии на механоактивированном цементе в односуточном возрасте до 15 раз превышает прочность контрольных образцов. С увеличением времени твердения разница в прочностях бетона снижается, достигая 50...100 % в 28-и суточном возрасте. Аналогичное влияние механоактивации наблюдается во всем диапазоне расхода вяжущего в бетоне. Раздельная технология позволяет получать бетоны с прочностью 80 МПа и более при расходе вяжущего 450 кг/м³. Приведенные на рис.2. графические зависимости

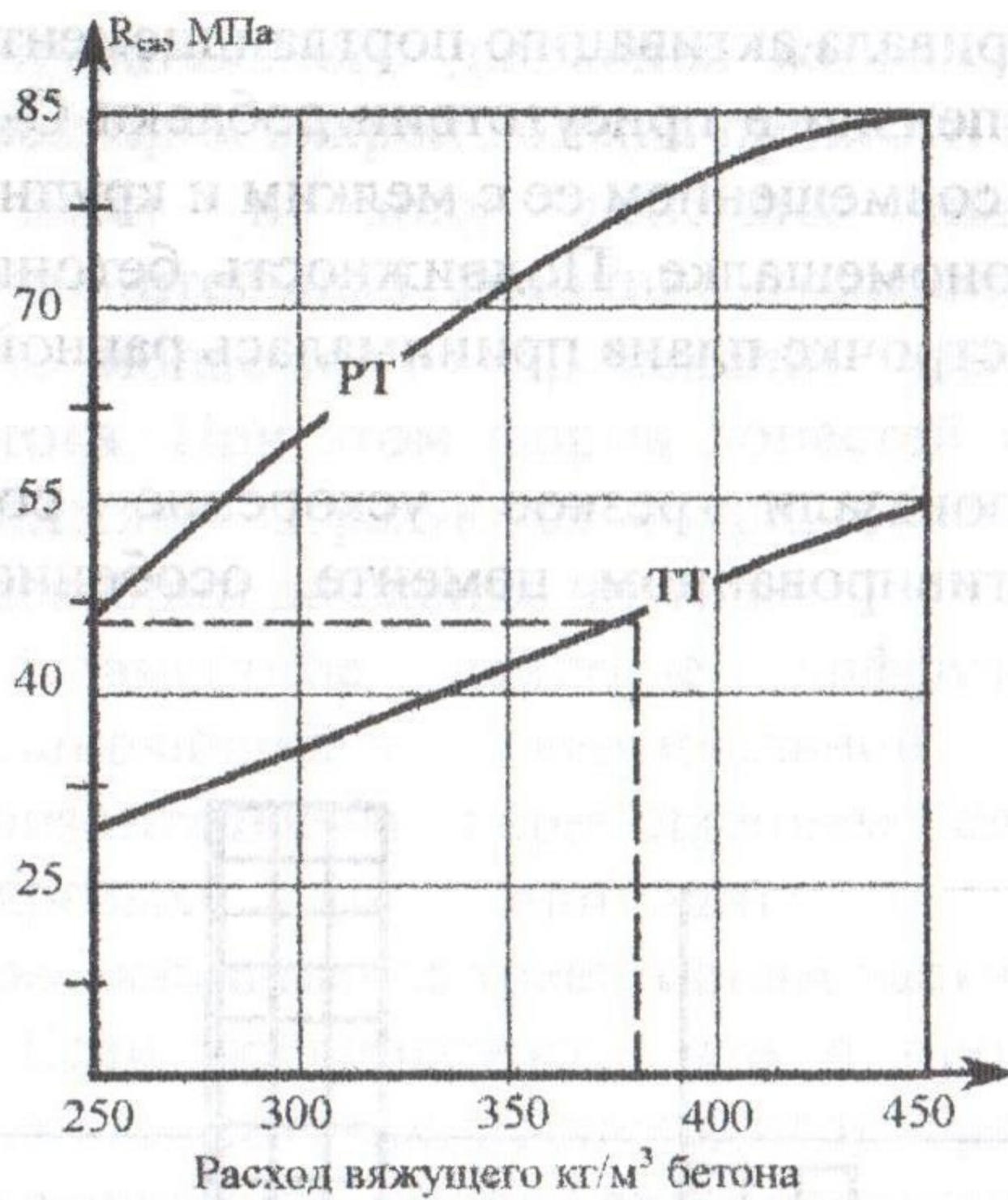


Рис.2. Влияние расхода вяжущего на прочность при сжатии бетонов, МПа, при $H = 0\%$

тонкомолотый кварцевый наполнитель, что, в итоге, обеспечит снижение энерго- и материалоемкости в производстве строительных материалов и изделий.

прочности бетона от расхода вяжущего показывают, что механохимическая активация позволяет на 30÷35 % снизить расход вяжущего, обеспечивая при этом получение равнопрочных бетонов, смеси которых готовились по традиционной технологии.

Вывод

Таким образом, механоактивация портландцементных суспензий позволяет раскрыть потенциальные возможности вяжущего, а также в широком диапазоне использовать

Литература

1. Джейкок М., Парфит Дж. Химия поверхностей раздела фаз. – М.: Мир, 1984, - 269 с.
2. Хайнике Г. Трибохимия: Пер. с нем. – М.: Мир, 1987, - 584 с.
3. Ходаков Г.С. Физико-химическая механика измельчения твердых тел. Коллоидный журнал, т. 60, №5, 1998, С. 684-697.
4. Барабаш І.В. Механохімічна активація мінеральних в'язучих речовин: Навчальний посібник. -Одеса: Астропринт, 2002.-100с.