

ENGINEERING SCIENCE

Korenkova S.F., Sidorenko Yu.V.

THE QUALITY MANAGEMENT OF CEMENTITIOUS BUILDING AND SPECIAL MATERIALS ON THE BASIS OF NANOTECHNOGENIC RAW PRODUCTS

Korenkova Sofia Fedorovna, Dr. of Tech. Sci.,
Professor, Russian Federation, Samara State University of
Architecture and Civil Engineering

Sidorenko Yulia Viktorovna, Cand. of Tech. Sci.,
Russian Federation, Samara State University of Architecture
and Civil Engineering

Abstract

One of the main problems of building and special materials science is increasing the durability of materials through the introduction of micro- and nano-dispersed fillers which form structure and properties. The creation of raw materials base for preparing micro- and nanosized fillers on the basis of natural and technogenic raw materials is a promising trend in the sphere of cement-containing materials. The usage of these fillers makes it possible to improve the operational characteristics of cement compositions and increase durability in operational conditions.

Keywords: cement compositions, filled cements, nano-sized fillers, sludge waste.

ВВЕДЕНИЕ

5th International Conference on Science and Technology 2015

В последние годы в Российской Федерации особое внимание уделяется развитию малоэтажного и индивидуального строительства на базе природного и техногенного сырья. Наиболее востребованными являются минеральные вяжущие вещества и материалы на их основе (ячеистые, легкие, тяжелые бетоны, строительные растворы, сухие смеси и т.д.). Увеличивается доля производства сложносоставленных активированных вяжущих и материалов, возрастает роль применяемых добавок и наполнителей. Специализированное производство наноразмерной продукции в строительной отрасли в настоящее время развито не в полной мере, что можно объяснить, в частности, необходимостью постоянного поиска сырьевых источников (включая альтернативное вторичное сырье) и создания специальной технологии их переработки.

СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА

Повышение качества строительных материалов и изделий общестроительного и специального назначения достигается применением многокомпонентных смесей, создание которых невозможно без комплексных химических добавок и наполнителей. Также необходимо уделять пристальное внимание их фракционированию, качеству, дозированию компонентов и т.д. Сырьевой базой для их приготовления могут служить отходы строительной, химической, нефтеперерабатывающей промышленности, для которых характерны воспроизводимость наноразмерных техногенных отходов.

Назначение наполнителей широко известно и состоит в экономии клинкерного вяжущего, улучшении ряда технологических и технических свойств готового материала, а также приготовлении комплекса органо-минеральных добавок различного назначения. Например, известно применение по данному направлению отсевов дробления горных пород, продуктов пылеулавливания, шламов водоочистки и водоумягчения, а также других вторичных продуктов минерального происхождения [1-7]. Создание органо-минеральных комплексов позволяет устранить повышенную водопотребность (что присуще, например, смеси с однокомпонентным наноразмерным наполнителем), а также улучшить структурно-механические свойства наполненных материалов.

Восполнить потребность в наполнителях высокого качества можно за счет воспроизводимости техногенного сырья.

5th International Conference on Science and Technology 2015

Опыт Самарской школы материаловедов Самарского государственного архитектурно-строительного университета в производстве наполненных цементных композиций различного назначения позволяет сделать вывод о том, что существенную роль играет состав, свойства и размерность наполнителей [1-10].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

По своему составу наполнители могут быть однокомпонентные (карбонатные, кварцевые) и реже двухкомпонентные (например, карбонатно-кремнеземистые). Последние встречаются не столь часто ввиду необходимости специальной технологии для их предварительной подготовки к использованию. Поэтому двухкомпонентные продукты техногенного происхождения представляют большую научную и практическую ценность.

В настоящей работе применен двухкомпонентный наполнитель (пыль уноса при производстве ряда предприятий строительного профиля), в состав которого входят (масс. %): SiO_2 – 11,64; CaO – 33,53; MgO – 11,92; Fe_2O_3 – 2,4; SO_3 – 0,55; Al_2O_3 и R_2O – отсутствуют; потери при прокаливании – 40,14; минералогический состав представлен, в частности: SiO_2 – 11,63 %, CaCO_3 – 59,87 %, MgCO_3 – 25,04 % [5]. Данный наполнитель является техногенным продуктом с присутствием в нем наноразмерных кристаллических частиц карбоната кальция и микрокремнезема. Наночастицы позволяют наполнителю активно участвовать в физико-химических процессах, так как они отличаются фрактальной размерностью и высокой степенью самоорганизации. Данный процесс является основным для получения стабильной структуры и заданных свойств наполненных материалов. При этом образуются новые соединения: гидрокарбоалюминат кальция и низкоосновный силикат кальция; в связи с этим химическая активность наполнителя существенно выше, чем у однокомпонентных микроразмерных наполнителей на основе SiO_2 и CaCO_3 . Образование новых химических соединений и формирование более плотной структуры наполненного вяжущего способствуют существенному повышению долговечности цементных композиций [9]. Комплексный наполнитель активно участвует на всех этапах технологического процесса: от доставки химического вещества в сырьевую смесь и до активного участия в физико-химических процессах формирования качественной структуры, улучшения структурных и эксплуатационных характеристик материала [4-

5th International Conference on Science and Technology 2015

10]. Принимая во внимание, что наноразмерные наполнители в присутствии поверхностно-активных веществ формируют более мелкопористую структуру, цементный камень становится микропористым, маловымываемым и менее проницаемым для воды и других воздействий. Участие наполнителя можно рассматривать на двух технологических уровнях в изделиях и конструкциях: приготовление смеси и эксплуатация цементсодержащего материала в конструкции.

Не менее перспективным является применение “мокрых” наполнителей (одни из наиболее емких представителей – шламы), отличительная особенность которых состоит в наличии большого количества адсорбционной и химически связанной воды [2-4].

Шламовые отходы применяются в качестве нанотехногенного сырья для производства материалов общестроительного и специального назначения на основе сложносоставленных смесей. Фактором их образования служат водоочистка, водоподготовка и водоумягчение, которые сопровождают основные технологические процессы, связанные с обработкой металлов, умягчением воды и т.д. [1-2].

По своим физическим свойствам шламы занимают промежуточное положение между твердыми и жидкими телами, причем приближение к тем или другим зависит от прочности структурной сетки, а она, в свою очередь, является функцией количества адсорбционной воды [1-4]. Обладая свойствами полутвердого тела, вода, с одной стороны, служит как бы связующим звеном, обеспечивающим коагуляционное сцепление между частицами шламов, а с другой – придает им деформационную устойчивость. В результате шламы обладают комплексом физико-механических свойств: упругость, пластичность, вязкость, седиментационная устойчивость. Известно, что предвестниками появления твердого вещества являются зародыши твердых тел [6-10]. Зародыш – это молекулярный кластер такого размера, что вероятность его последующего распада незначима. Кластеры укрупняются в основном в результате присоединения или отрыва отдельных молекул. При одном и том же пересыщении частота присоединения к каждому кластеру увеличивается, а частота отрыва – уменьшается по мере укрупнения кластера [11]. В соответствии с условиями образования шламовые отходы формируются в среде со значительным пересыщением, в результате чего часто являются рентгеноаморфными. К ним относятся, например, шламы гальванического производства,

5th International Conference on Science and Technology 2015

которые образуются при обработке цветных металлов [1-3]. Свежеосажденные частицы шлама представляют собой систему “твердое вещество – адсорбционно-связанная вода”, и такая вода обладает свойствами квазитвердого тела. Характерной особенностью подобной системы является упорядоченное расположение молекул в поверхностном слое, а также отличие от структуры и свойств, как жидкой фазы, так и твердой минеральной. Вероятно, одно из причин “размытости” поверхностного слоя частиц шлама является наличие капиллярных волн, приводящих к этому процессу на ранней стадии их возникновения [10, 12-14]. Начальной единицей размерности гальванического шлама влажностью 60...80% является 40...80 нм [4]. При объединении в кластеры происходит реконструкция поверхности частиц твердой фазы, которая играет важную роль в придании ей шероховатости, т.е. поверхность становится фрактальной [4, 7]. Для таких поверхностей характерен избыток энергии Гиббса, а также физическая и химическая активность. Чем больше поверхность – тем больше проявление этих свойств. В основе высокой адсорбционной способности гальванических шламов находится снижение поверхностной энергии на внешних поверхностях твердых частиц, возникающих и развивающихся в результате скопления дислокаций. Таким образом, происходит пластификация твердых частиц шлама.

Адсорбционная вода служит связующим звеном, обеспечивающим коагуляционное сцепление между частицами шлама, а с другой стороны придает ему деформационную устойчивость. Поэтому шламам в определенной степени присущи явления релаксации, упругого последствия и тиксотропии [1-3].

Физическая адсорбция сопровождается капиллярной конденсацией в порах адсорбента и зависит от природы и размера частиц адсорбата. Конечным результатом формирования структуры является возникновение пастообразного материала с высокой молекулярной связью между поверхностями.

На заключительной стадии образования шлам представляет минеральный пластификатор с комплексом структурно-реологических свойств.

Одновременно с преобразованием аморфных частиц увеличивается первоначальное количество основного кристаллического соединения – CaCO_3 .

5th International Conference on Science and Technology 2015

Эволюция шламов – это временной промежуток относительного сохранения их первоначальных свойств, составляющий до 6 месяцев. Наночастицы плохо отдают воду, поэтому столь длительное время сохраняют свои первоначальные свойства. Наибольшее изменение в условиях хранения шламов происходит за счет потери влажности, уплотнения (склеивания) структурных элементов адсорбционно-связанной водой и завершаются образованием системы, предшествующей заключительному формированию порошкообразного материала в результате естественной сушки. При этом осадки имеют меньший объем, легче фильтруются, происходит кристаллизация решетки компонентов осадка без изменения химического состава. Поскольку частицы зарождаются не одновременно, то практически всегда в пересыщенных средах образуются коллективы частиц разного размера, т.е. выделяющееся вещество полидисперсно.

Как уже отмечалось ранее, шламы, образовавшиеся в среде с высоким пересыщением, являются рентгеноаморфными [1-3]. Единственное стабильное кристаллическое соединение в шламе – карбонат кальция, являющийся продуктом карбонизации извести во времени, которую вводят для обработки шламов. Кристаллические частицы часто имеют измененную форму и размер, т.к. в процессе фазообразования происходит их столкновение друг с другом. При значительной скорости сближения между отдельными частицами образуется контактная зона, отличающаяся по своим свойствам от основной структурной составляющей. На более поздних стадиях образования, когда размер частиц выходит за микронный интервал, возникают неупорядоченные агрегаты, которые не имеют высокой пластичности, адсорбционной способности и представляют собою наполнители с микроразмерностью частиц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение кинетики старения шламовых отходов показало, что механизм эволюции включает следующие стадии [1-10]:

- упорядочение структуры гидроксидов металлов, т.е. частичный их переход из рентгеноаморфного состояния в кристаллическое;
- дегидратацию гидроксидов металлов;
- рекристаллизацию твердых частиц и соединение первичных частиц с образованием агломератов;

5th International Conference on Science and Technology 2015

- остальдовское созревание или рост крупных частиц при одновременном растворении мелких;
- термическое и химическое старение, заключающееся в изменении состава, структуры и свойств.

В соответствии с этим первоначально отобранные шламы представляют собою минеральные модификаторы, обладающие комплексом структурно-реологических свойств, а обезвоженные осадки являются наноразмерными наполнителями сложно-составленных материалах общестроительного и специального назначения.

В результате старения первоначально аморфные осадки претерпевают комплекс физико-химических превращений, которые связаны с изменением активной формы твердых частиц, содержания и структуры воды.

В составе силикатных и алюмосиликатных композиций присутствие адсорбционно-связанной воды служит существенным фактором упрочнения контактного слоя сложносоставленных сырьевых смесей для изготовления штукатурных, кладочных, декоративных, отделочных, теплоизоляционных растворов и т.д. [6]. Однако отметим, что введение наполнителей увеличивает суммарную поверхность твердых частиц и тем самым повышает потребность в воде затворения цемента. Устранение этого недостатка возможно созданием комплексных химико-минералогических добавок, в которых минеральная составляющая выполняет роль носителя химического компонента (поверхностно-активного вещества).

ВЫВОДЫ

Особое значение приобретает поиск и расширение номенклатуры двухкомпонентных наполнителей техногенного происхождения, влияние которых на цементные материалы отличается комплексным действием, включая активное химическое взаимодействие с вяжущим. Частицы, составляющие наполнитель, имеют фрактальную размерность, способны к самоорганизации. Процессы самоорганизации связаны с характером движения частиц и зависят от их физических характеристик, а также способности к соударению и взаимодействию с другими частицами [15].

В связи с этим целесообразно наполнители разделить на две группы: микроразмерные, соизмеримые с размером частиц цемента, назначение которых – заполнение пустот в смеси, а также – наноразмерные (назначение которых – более активное участие в физико-химических процессах твердения вяжущих).

5th International Conference on Science and Technology 2015

Первая группа наполнителей имеет коэффициент однородности в пределах от 0,3 до 0,4. В нее входят природные механически измельченные опока, доломит, трепел, мелкие пески, т.е. кремнеземистые породы. Вторая группа наполнителей отличается наноразмерностью, коэффициент однородности от 0,15 до 0,29; к ней относятся пыль уноса и пыль электрофильтров, шламовые отходы. В эту же группу можно отнести рассмотренный выше двухкомпонентный наполнитель, который представляет научно-практический интерес, назначение которого связано с активизацией физико-химических процессов и формированием структуры материала.

Таким образом, опыт работы с наполненными цементными композициями показывает целесообразность применения двухкомпонентных продуктов нанотехногенного происхождения в связи с их полифункциональным назначением при формировании процессов структурообразования [16]. Выявлено, что такой наполнитель способен к образованию новых кристаллических соединений, уплотняющих и упрочняющих структуру цементного камня.

Положительное влияние от введения вторичного полиминерального и многокомпонентного наносырья в производство строительных материалов предполагает его востребованность в перспективе, а также стимулирует поиск новых источников образования таких отходов.

В дальнейшей работе необходимо обосновать технико-экономическую эффективность приготовления подобных добавок в производственных условиях. Дополнительные исследования могут основываться на представленных в работе сведениях о направленном формировании структуры и свойств цементсодержащих материалов (бетоны ячеистые, легкие, тяжелые и др.), благодаря присутствию наноразмерных наполнителей.

References

- [1] Korenkova S.F. Scientific works of the Samara material engineers school, Samara LLC SPC RAKS, 2007, No. 3, 142 p.
- [2] Novopashin A.A., Arbuzova T.B. Ways of using alumina-containing sludge in the production of the building materials. Environmental technology. Processing of the industrial wastes in the building materials. Collection of works. Sverdlovsk: Ural Polytechnic Institute, 1984, pp. 19-25.

**5th International Conference
on Science and Technology 2015**

- [3] Arbuzova T.B. Building materials based on sludge wastes: a teaching material. Samara: Samara State Academy of Architecture and Civil Engineering, 1996. – 38 p.
- [4] Korenkova S.F., Sidorenko Y.V., Guryanov A.M. The three-dimensional technogenic origin nano-structures. European Journal Of Natural History, 2012, No. 2, pp. 34 – 36. Available at: <http://world-science.ru/euro/pdf/2012/2/14.pdf>
- [5] Korenkova S.F., Sidorenko Y.V. Karbonatno-kremnezemistoe tehno-gennoe syr'e v materialah obshhestroitel'nogo naznachenija [Carbonate-silica technogenic raw material in general construction materials]. Uspehi sovremennogo estestvoznaniya – Successes of modern natural science. Moscow, Akademija Estestvoznaniya, 2014, No. 3, p. 172.
- [6] Korenkova S.F., Sidorenko Y.V., Guryanov A.M. Adgezionnaja prochnost' modificirovannyh cementnyh kompozicij [Adhesive durability of modified cement compositions]. Mezhdunarodnyj zhurnal jeksperimental'nogo obrazovanija – International journal of exper-imental education. Moscow, Akademija Estestvoznaniya, 2012, No. 6, pp. 102-103.
- [7] Korenkova S.F., Sidorenko Y.V. To the question about fractal dimension of nanotechnological stuff. Nanotechnologies in Construction: A Scientific Internet-Journal, Moscow, CNT «NanoStroitelstvo». 2010, Vol. 2, No. 3, pp. 26–32. Available at: http://nanobuild.ru/magazine/nb/Nanobuild_3_2010.pdf
- [8] Korenkova S.F., Guryanov A.M., Sidorenko Y.V. Nanodispersnoe tekhnogennoe syr'e dlya polucheniya mnogokomponentnykh syr'evykh smesey [Nanodisperse technogenic raw materials for multicomponent raw mixtures]. Sukhie stroitelnye smesi – Dry mortars, 2012, No. 3, pp. 17–19.
- [9] Korenkova S.F., Sidorenko Y. V., Guryanov A.M. Kontsepsiya upravleniya kachestvom stroitelnykh materialov primeneniem nanotekhnogen'nogo syriya [The concept of quality management of construction materials through the use raw nanotechnogenic materials]. Nauchnoe obozrenie – Science review, 2014, No. 6, pp. 61–63.
- [10] Guryanov A.M., Korenkova S.F., Lebedev V.M., Lebedev V.T., Sidorenko Y.V. Investigation of cement structure formation by small-angle neutron scattering experiments. //

5th International Conference on Science and Technology 2015

The II International Conference “Modern problems in the physics of surfaces and nanostructures (ICMPSN2012)”: Book of abstracts, May 23-25, 2012, Yaroslavl Branch of the Institute of Physics and Technology of Russian Academy of Sciences, Yaroslavl, Russia, 2012, p. 131 Available at: http://www.yftian.ru/icmpsn/abstract/book_of_abstracts.pdf

- [11] Solomatov V. I. Razvitie polistrukturnoj teorii kompozicionnyh stroitel'nyh materialov [Development of polystructure theory of composite construction materials]. Uspehi sovremennogo materialovedeniya : mat. jubilejnoj konferencii [Successes of modern science of materials: mat. of the anniversary conference]. Moscow, RAASN, MGUPS, 2001, pp. 56-66.
- [12] Schmidt H.: Inorganic-organic composites by sol-gel techniques. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1994, No. 1, pp. 217–231. DOI: 10.1007/BF00486165
- [13] Brinker C.J., Scherer G.W. Sol-Gel Science. The physics and chemistry of sol-gel processing. – San Diego : Academic Press Inc, 1990, p. 908.
- [14] Mackenzie J. D. Sol-Gel researches – achievements since 1981 and prospects for the future // J. Sol-Gel Sci. Tech., 2003, Vol. 26, No. 1-3, pp. 23–27.
- [15] Sidorenko Y.V. Modeling of processes of contact and condensation hardening of the low-main hydrosilicates of calcium: Author's thesis [Modelirovanie protsessov kontaktno-kondensatsionnogo tverdeniya nizkoosnovnykh gidrosilikatov kal'tsiya: avtoref. dis. ... kand. tekhn. nauk], Samara: Samara State Academy of Architecture and Civil Engineering, 2003, 22 p.
- [16] Korenkova S.F. Nanodispersed filling agent of concrete compositions. Nanotechnologies in Construction: A Scientific Internet-Journal, Moscow, CNT «NanoStroitelstvo». 2009, Vol. 1, No. 4, pp. 71–75. Available at: http://www.nanobuild.ru/magazine/nb/Nanobuild_4_2009.pdf