

ЛИТЕРАТУРА

1. Шпирт М. Я., Рубан В. А., Иткин Ю. В. Рациональное использование отходов добычи и обогащения углей. – М.: Недра, 1990. – 224 с.
2. Элинзон М. П., Васильков С. Г. Топливосодержащие отходы промышленности в производстве строительных материалов. – М.: Стройиздат, 1980. – 223 с.
3. Мадоян А. А., Ефимов Н. Н. Природоохранные технологии на ТЭС: учеб. пособие. – Новочеркасск: ЮРГТУ, 2009. – 228 с.
4. Минерально-сырьевая база углей Восточного Донбасса / В. А. Бранчугов, А. И. Жигуленкова, Б. И. Журбицкий [и др.]. – Ростов-на-Дону: Изд-во СКНЦ ВШ, 2003. – 264 с.
5. Юсипов Н. Х. Особенности сырьевых смесей с включением углеотходов // Цемент. – 1989. – № 12. – С. 8–9.
6. Рассказов В. Ф., Ашмарин Г. Д., Ливада А. Н. Производство строительных материалов с использованием техногенных отходов // Стекло и керамика. – 2009. – № 1. – С. 5–9.
7. Щадов В. М. Переработка углей в России в 21 веке // Уголь. – 2007. – № 8. – С. 28–31.
8. Столбушкин А. Ю., Стороженко Г. И. Отходы углеобогащения как сырьевая и энергетическая база заводов керамических стеновых материалов // Строительные материалы. – 2011. – № 4. – С. 43–46.
9. Лукин Е. С., Андрианов Н. Г. Технический контроль производства керамики. – М.: Стройиздат, 1975. – 271 с.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ГИДРАТАЦИИ И ТВЕРДЕНИЯ ШЛАКОЩЕЛОЧНЫХ ВЯЖУЩИХ НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОТЕРМОФОСФОРНЫХ ШЛАКОВ

Б. К. Сарсенбаев (stroitelstvo_ukgu@mail.ru), Н. Б. Сарсенбаев (nurali_777@mail.ru), Т. С. Аубакирова, К. Ш. Абдираманова, Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауезова; С. Д. Карымсахов (ksattar@yandex.ru), ТОО «Умит-СД», г. Шымкент, Республика Казахстан

Ключевые слова: гидратация, твердение, шлакощелочные вяжущие, аморфит, кристаллит
Key words: hydration, hardening, slagalkaline binders, amorfite, crystallite

Механизму гидратации и твердения шлако- и стеклосодержащих вяжущих посвящено немало научно-исследовательских работ.

По утверждению М. М. Сычева [1], гидратация и твердение безобжиговых шлаковых вяжущих происходят путем образования кремниевой кислоты, в дальнейшем взаимодействующей с гидроксидом кальция. В результате этого физико-химического процесса образуются гидросиликаты кальция гелеобразной, субкристаллической и кристаллической форм. По мере накопления данные новообразования связывают между собой частицы твердеющей системы, которая, уплотняясь со временем, приобретает плотность и прочность.

В работах [2, 3] твердение известковошлаковых вяжущих рассматривается как результат кристаллизации и рекристаллизации гидратных фаз, формирующихся в системе в процессе гидратации ее шлаковых составляющих.

Как полагают З. А. Естемесов и др. [4], в твердеющей шлаковой системе происходят реакции замещения, присоединения и комплексообразования. Существенное влияние на гидратацию и твердение вяжущих при этом оказывают донорно-акцепторное взаимодействие реагирующих частиц, а также природа шлака и активизирующих компонентов. Считается, что при гидратации и твердении безобжиговых вяжущих образование гидратных фаз может происходить как через раствор, так и через твердофазную реакцию (топохимически).

Наиболее близок к нашим представлениям механизм гидратации и твердения шлакощелочных вяжущих, разработанный В. Д. Глуховским и его сотрудниками, поэтому далее рассматривается его видение этого механизма [5].

Процессы гидратации шлакощелочных вяжущих развиваются по-разному в зависимости от вида шлака и щелочного компонента твердеющих систем. Независимо от путей их развития осуществление гидратации только через растворение составляющих шлакощелочных вяжущих нереально. В гидратационных процессах, протекающих в твердеющих шлакощелочных системах, решающую роль играет образование гидрогелей, а не растворение силикатных составляющих. Образование гидрогелей может развиваться двумя путями.

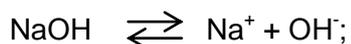
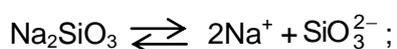
Первый путь имеет место при затворении водой высокоосновных щелочных алюмосиликатных соединений типа нефелина. При этом происходят два параллельных физико-химических процесса. Первый процесс связан с отщеплением щелочных оксидов от алюмосиликатных соединений, что способствует повышению щелочности среды и ускорению растворения этих соединений. Второй процесс обусловлен образованием гидратных фаз в результате присоединения воды к безводной системе без ее растворения. При этом исходные частицы диспергируются, а гидратные фазы покрываются однозарядными водными пленками. Дальнейшее углубление процесса гидратации способствует увеличению объема гидратной гелевидной фазы. Избыточное давление приводит к отжиманию избыточной воды из гидратной системы. Частицы гидратных фаз сближаются между собой, превращаясь в мицеллы, которые связывают вяжущее и заполнитель в единое водостойкое камнеподобное тело. Впоследствии мицеллы кристаллизуются, повышая тем самым прочность цементного камня. Затворение высокоосновных алюмосиликатов щелочными растворами интенсифицирует данный процесс.

Второй путь возможен при наличии низкоосновных щелочных или бесщелочных алюмосиликатов, которые самостоятельно в воде не гидратируются. В этом случае их обязательно затворяют растворами щелочных и щелочносиликатных соединений. Гидратационные процессы, происходящие в системе алюмосиликаты – щелочные растворители, подобны рассмотренным выше.

По мнению В. Д. Глуховского и его сотрудников [5], процессы гидратации и твердения шлакощелочных вяжущих аналогичны процессам, происходящим в обычных вяжущих. Отсюда следует, что шлакощелочных вяжущих эти процессы должны протекать как через растворение исходных компонентов путем создания при этом пересыщенного раствора гидратных фаз в твердеющей системе, так и в результате твердофазных реакций. Очевидно, что в зависимости от природы минеральных вяжущих веществ в системе будут превалировать те или иные физико-химические процессы.

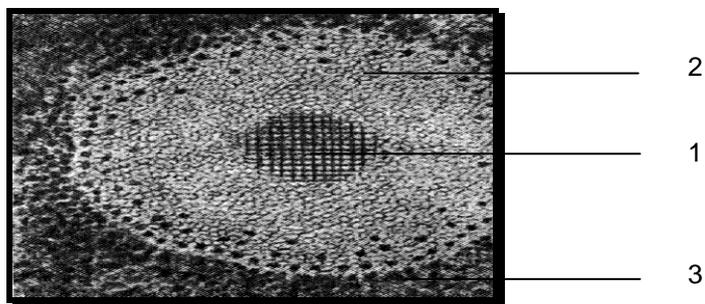
Необходимо отметить важную особенность гидратации и твердения шлакощелочных вяжущих. В отличие от обычного портландцемента, pH среды которого повышается со временем, достигая 12,51, при использовании шлакощелочных вяжущих повышенная щелочность среды (13 и выше) проявляется сразу же при затворении водой в результате гидратации щелочных компонентов.

На основе полученных новых данных механизм гидратации и твердения шлакощелочных вяжущих типа шлак – щелочь – вода можно представить следующим образом. Скорость растворения щелочных компонентов (Na_2SiO_3 , NaOH и Na_2CO_3) значительно выше таковой шлака. Растворяясь в воде, щелочные компоненты диссоциируют на ионы:



Эти ионы атакуют шлак, расшатывая тем самым его структуру. В данных физико-химических процессах ионы щелочных компонентов работают преимущественно в двух направлениях, присоединяясь к шлаку путем внедрения в его структуру или растворяя шлак путем перевода ионов последнего в раствор. Указанные реакции, надо полагать, будут протекать параллельно, не воздействуя друг на друга и оказывая влияние на систему непосредственно через концентрацию взаимодействующих частиц. В том и ином случае физико-химические свойства твердеющей системы существенно изменяются по сравнению с исходными. В частности, со временем система становится пересыщенной по отношению к новым гидратным фазам.

Как известно [6], шлаковое стекло имеет микрогетерогенное строение и состоит из трех взаимозависимых структурных элементов: кристаллитов, аморфитов и окружающего их аморфного промежуточного вещества (см. рисунок). Установлено, что их активность снижается в следующей последовательности: промежуточное вещество – аморфиты – кристаллиты. При этом последние проявляют свою активность только в присутствии щелочных активизирующих компонентов.



Структурные элементы стекловидных материалов (по Р. Л. Мюллеру), представляющие собой скопление ассоциированных частиц одного типа (светлые) в среде структурных единиц другого типа (темные):
1 – кристаллит; 2 – аморфит; 3 – промежуточное вещество

Очевидно, что щелочные компоненты в первую очередь взаимодействуют с кристаллитами, а затем – последовательно с аморфитами и промежуточным веществом. Такой механизм гидратации шлакощелочных вяжущих возможен, если щелочные компоненты будут соприкоснуться одновременно со всеми структурными элементами шлака. Однако поскольку кристаллиты находятся внутри аморфитов, щелочные компоненты в первую очередь будут взаимодействовать с аморфитами, после их разрушения – с кристаллитами, а затем – с промежуточным веществом. Такой механизм справедлив, поскольку комплексные кремнекислородные радикалы SiO_4^{4-} , $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$, $\text{Al}_2\text{SiO}_7^{4-}$ (SiO_2)_n и катионы одно- и двухвалентных металлов аккумулярованы в основном в структуре аморфитов. К тому же основность аморфитов выше основности шлакового стекла. Все это должно способствовать повышению активности аморфитов по сравнению с активностью других структурных элементов шлака. Таким образом, в реальности аморфиты в первую очередь вступают в химическую реакцию с щелочными компонентами.

Итак, в системе шлак – щелочь – вода гидратация и твердение вяжущего осуществляются путем взаимодействия активизирующих компонентов (щелочей и воды) последовательно со структурными элементами шлака – аморфитами, кристаллитами и промежуточным раствором. В результате в твердеющей системе образуются гидратные фазы в гелеобразном, субмикроструктурном и кристаллическом состоянии, причем их образование происходит с разной скоростью через раствор и топохимически.

Важно учитывать, что гидратация минеральных вяжущих веществ, включая шлакощелочные, вовсе не означает, что они будут твердеть. Для их твердения необходимо определенное условие, по поводу которого М. М. Сычев [1] справедливо пишет: «... без избытка исходной твердой фазы твердение (минеральных вяжущих веществ) невозможно, так как значительный избыток исходного порошка твердой фазы обеспечивает непрерывный подвод в раствор вещества при одновременном поддержании в системе пересыщения и последующего выпадения новообразований. Поэтому, хотя причиной выделения новой фазы и является пересыщение, возможность отвердения связана со способностью системы поддержать пересыщение».

Таким образом, гидратация шлакощелочных вяжущих через раствор или топохимически – основное условие для их схватывания и твердения. Второе неперемное условие – избыток исходной твердой фазы по сравнению с жидкой.

Образование гидратных цементирующих фаз через раствор, по всей вероятности, происходит в результате растворения аморфитов и кристаллитов, а формирование гидратных фаз по топохимическому механизму – путем внедрения щелочных компонентов в структуру промежуточного вещества.

Образование гидратных фаз через раствор. Вследствие высокой активности аморфитов и кристаллитов шлака, а также повышенной щелочности среды и присутствия щелочей физико-химические процессы диспергирования упомянутых структурных элементов шлака протекают с большой скоростью. В результате этих процессов разрываются связи Me–O, SiO–O–SiO, SiO–O–SiO–Me и др. В раствор переходят ионы и молекулы алюмокремнекислородных компонентов типа SiO_4^{4-} , $\text{Si}(\text{OH})_4$ и катионы одно- и двухвалентных металлов, которые, взаимодействуя между собой и составляющими жидкой фазы, образуют комплексы в виде натриево-кальциевых и кальциевых гидросиликатов. По мере их накопления раствор становится пересыщенным по отношению к ним, что приводит к их осаждению. Со временем между гидратными новообразованиями осуществляются структурные поликонденсационные и полимеризационные взаимодействия, следствием которых становится их укрупнение в виде гелеобразной, субмикрочастиц и кристаллической массы. По-видимому, через раствор образуются преимущественно натриево-кальциевые гидросиликаты, а не кальциевые. Это обусловлено тем, что жидкая фаза системы состоит из щелочей, которым легче взаимодействовать в своем поле с диспергированными частицами структурных элементов шлака. По мере накопления гидратных цементирующих масс система начинает схватываться, а затем твердеть.

Образование гидратных фаз через твердофазную реакцию. Твердофазная реакция в системе шлак – щелочь – вода происходит следующим образом. Как уже упоминалось, твердофазной реакции в наибольшей степени подвержено промежуточное вещество шлака из-за его меньшей активности по сравнению с активностью аморфитов и кристаллитов. После начала растворения последних структура шлака разрушается, что приводит к отделению промежуточного вещества. На его поверхности, там, где отрывались аморфиты и кристаллиты, образуются парамагнитные активные центры. Это способствует возникновению на поверхности частиц зарядов и ненасыщенных связей. Заряды образуются в результате смещения электронной плотности поверхности вследствие разрыва связи между поверхностями раздела аморфитов и промежуточного вещества, а ненасыщенные связи – по тем же причинам путем возникновения мостиковых группировок кремнекислородных радикалов, изолированных Si, поверхностного одновалентного кальция и кислорода на структурных комплексах типа Si–O–Ca⁺, Ca–O⁻, Si–O⁻ и др. [3].

Ионы и молекулы щелочных компонентов взаимодействуют с поверхностными активными центрами промежуточного вещества шлака. При этом возможно протекание химических реакций трех типов

- ◆ реакция замещения, при которой на поверхности осуществляются ионообменные процессы типа $\text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{Na}^+$; $[\text{SiO}_4]^{4-} \rightleftharpoons [\text{OH}]_4^{4-}$;
- ◆ реакция присоединения, при которой из раствора ионы щелочных компонентов (Na^+ , SiO_4^{4-} , OH^- , H_2O) проникают в структуру промежуточного слоя, гидросиликатных групп, образуя гидратные фазы;
- ◆ реакция комплексообразования, при которой на немостиковых кремнекислородных радикалах кремниевой кислоты возникают связи типа Si–OH.

Все эти поверхностные реакции в той или иной степени приводят к возникновению гидратных цементирующих веществ, преимущественно гидросиликатов кальция, непосредственно или через промежуточные соединения.

Цементирующие гидратные фазы, возникшие по топохимическому механизму, плотнее и прочнее родственных гидратных фаз, сформировавшихся через раствор. Это, вероятнее всего, обусловлено эпитаксиальным срастанием непрореагировавших частиц промежуточного вещества шлака с новообразованиями, возникшими топохимически.

Резюмируя вышеизложенное, можно констатировать, что структурные элементы шлака по-разному реагируют с щелочными компонентами вяжущего: гидратация аморфитов и кристаллитов осуществляется через раствор, а промежуточного вещества – топохимически. В твердеющих шлакощелочных системах натриево-кальциевые гидросиликаты образуются преимущественно через раствор, а кальциевые – топохимически. На основании новых представлений о структуре гранулированных шлаков предложена гипотеза механизма гидратации и

твердения шлакощелочных вяжущих. Установлено, что среди структурных элементов шлака наибольшей активностью обладают аморфиты, в меньшей мере – кристаллиты и еще в меньшей – промежуточное вещество. Показано, что образование натриево-кальциевых гидросиликатов осуществляется через раствор путем взаимодействия щелочного компонента с аморфитами и кристаллитами, а кальциевых гидросиликатов – топохимически на основе реакций замещения, присоединения и комплексообразования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сычев М. М. Твердение вяжущих веществ. – Л.: Стройиздат, 1974. – 80 с.
2. Сулейменов С. Т., Куатбаев К. К., Чердабаев А. Ш. Физико-химические процессы твердения безобжигового сошлакового вяжущего из гранулированного фосфорного шлака // Сб. науч. тр. НИИ-стромпроекта. – М., 1984. – С. 3–16.
3. Сулейменов С. Т., Куатбаев К. К., Чердабаев А. Ш. О механизме гидратации гранулированного фосфорного шлака // Комплексное использование минерального сырья. – Алматы, 1986. – № 4. – С. 90–91.
4. Фосфорношлаковые вяжущие и бетоны / З. А. Естемесов, С. С. Сейтжанов, С. Ж. Жунисов [и др.]. – Алматы: МП «Ниет», 1997. – 456 с.
5. Шлакощелочные вяжущие и мелкозернистые бетоны на их основе / под ред. В. Д. Глуховского. – Ташкент: Узбекистан, 1980. – 483 с.
6. Ларионова З. М., Виноградов Б. Н. Петрография цементов и бетонов. – М.: Стройиздат, 1974. – 348 с.

ДРОБЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ ИЗДЕЛИЙ И ВТОРИЧНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БЕТОНА

Б. В. Гусев, Международная инженерная академия, г. Москва;

В. Д. Кудрявцева (ruslavik@rambler.ru), Московский государственный университет путей сообщения

Ключевые слова: напряжение, деформация, предельная разрушающая нагрузка, гидравлический пресс, технологическая линия, переработка некондиционных бетонов, фракционирование

Key words: stress, deformation, ultimate breaking load, hydraulic press, production line, processing of ill-conditioned concretes, fractionating

Для композиционных материалов, в том числе бетона, правомерны общие законы механики сплошных сред и твердых тел. При инженерных расчетах удобно пользоваться критериями разрушения, которые выражаются с помощью напряжений и деформаций. Это вполне приемлемо в условиях одноосного напряженного состояния. Для сложных напряженных состояний критерии разрушения также дают правильное качественное представление об особенностях разрушения при различном приложении нагрузки (рис. 1).

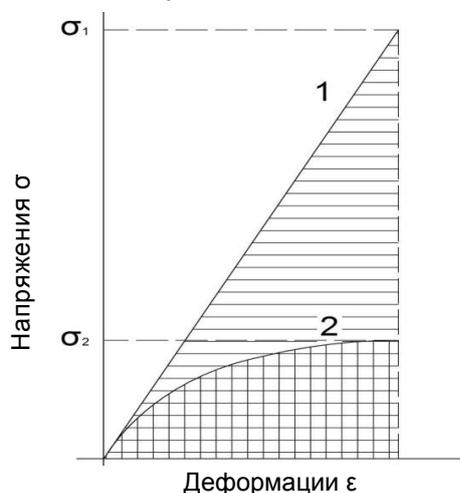


Рис. 1. Зависимость между напряжениями σ и деформациями ε :
1 – при ударных нагрузках;
2 – при дроблении раздавливанием