УДК 666.972.017:53 DOI: https://doi.org/10.18664/1994-7852.160.2016.69982

МІЦНІСНІ ВЛАСТИВОСТІ ОСОБЛИВОДРІБНОЗЕРНИСТОГО БЕТОНУ НА ВІДХОДАХ ГІРНИЧО-ЗБАГАЧУВАЛЬНИХ КОМБІНАТІВ У РОЛІ ЗАПОВНЮВАЧА

Д-р техн. наук А.Г. Вандоловський, асп. В.М. Чайка

ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ОСОБОМЕЛКОЗЕРНИСТОГО БЕТОНА НА ОТХОДАХ ГОРНО-ОБОГАТИТЕЛЬНЫХ КОМБИНАТОВ В КАЧЕСТВЕ ЗАПОЛНИТЕЛЯ

Д-р техн. наук А.Г. Вандоловский, асп. В.М. Чайка

STRENGTH PROPERTIES A PARTICULARY FINE-GRAINED CONCRETE ON THE WASTE OF MINING AND BENEFICIATIAN PLANTS AS THE FILLER

Dr. tech. sci. A.G. Wondolowski, V.M. Chaika

Висунуто таку гіпотезу: в особливодрібнозернистому бетоні (ОДБ) розвинена питома поверхня твердої фази під дією великої кількості активних центрів забезпечує фізико-хімічні умови формування новоутворень цементного каменю підвищеної міцності та з більшою швидкістю, ніж у звичайному бетоні. На основі експериментальних досліджень встановлено, що вміст кристалів гідратації в початкові терміни твердіння особливо-дрібнозернистого бетону вищий в середньому в 2 рази в порівнянні з дрібнозернистим бетоном на піску, що підтверджує теоретичні дослідження. Експериментально встановлено, що щільне упакування зерен заповнювача забезпечує підвищення міцності ОДБ в середньому в 3 рази більше за міцність стандартного дрібнозернистого бетону на піску з модулем крупності Мк=1,5.

Ключові слова: *відходи гірничо-збагачувальних комбінатів, особливо-дрібнозернистий бетон (ОДБ), подвійний електричний шар (ПЕШ), потенціал, новоутворення цементного каменю.*

Выдвинута такая гипотеза: в особомелкозернистом бетоне (ОМБ) развитая удельная поверхность твердой фазы под действием большого количества активных центров обеспечивает физико-химические условия формирования новообразований цементного камня повышенной прочности и с большей скоростью, чем в обычном бетоне. На основе экспериментальных исследований установлено, что содержание кристаллов гидратации в начальные сроки твердения особомелкозернистого бетона выше в среднем в 2 раза по сравнению с мелкозернистым бетоном на песке, что подтверждает теоретические исследования. Экспериментально установлено, что плотная упаковка зерен заполнителя обеспечивает повышение прочности ОМБ, в среднем в 3 раза больше прочность стандартного мелкозернистого бетона на песке с модулем крупности Мк=1.5.

Ключевые слова: *отходы горно-обогатительных комбинатов, особомелкозернистый бетон (ОМБ), двойной электрический слой (ДЕС), потенциал, новообразования цементного камня.*

It is presented optimal structure of a particularly fine-grained concrete (PFC). It is invited to consider PFC as micro concrete of the three components: coarse aggregate - waste mining and beneficiation plant, fine grained - not hydrated cement grains and micro filler, matrix .is cement stone. It is studied the interaction of gaseous, liquid and solid phases during the formation of the PFC structure. The characteristic of the electric double layer (EDL) at the interface of solid and liquid phases in the context of developed specific surface of filler are determined. It is determined that the action of the active centers is evident in the increasing of the pressure on output elements of neoplasm's in the area of the electric double layer. It is hypothesized that: in a particularly fine-grained concrete developed specific surface of the solid phase under the action of a greater number of active sites provides physical - chemical conditions of formation of neoplasm's of the cement stone higher strength and greater speed than conventional concrete. On the basis of experimental researches it is established that the content of crystals of hydration in the initial stages of hardening of concrete submissions higher on average in 2 times in comparison with fine-grained concrete on the sand, which confirms the theoretical study. It was established experimentally that dense packing of grains of filler, in accordance with the optimal structure of the PFC particular, theoretically, enhances the strength of the PFC is 3 times greater than the strength of fine-grained concrete on the sand with a fineness modulus of M_k=1.5.

Keywords: *waste mining and beneficiation plants, a particularly fine-grained concrete, the electric double layer, the potential, neoplasm's of the cement stone.*

Вступ. Останні три десятиліття в Україні та за її межами спостерігається значне зменшення якісної сировинної бази для бетону. Дефіцит якісного заповнювача призводить не тільки до подорожчання будівельної продукції, а й впливає на її якість, так як на виробництві вимушені використовувати сировину, яка не відповідає нормативним показникам ДСТУ.

Сьогодні в Україні Н.М. Зайченко, В.С Дорофеєв, Л.Й. Дворкін, В.Н. Вировий проводять досліди з розробки та впровадження будівельних матеріалів з відходів виробництва, які в перспективі стануть не тільки економічно вигідними через низьку вартість заповнювача, а й вирішать екологічну проблему, пов'язану з утилізацією відходів [1, 2, 3].

Одними з промислових відходів, які могли б стати альтернативним заповнювачем бетону, є відходи гірничо-збагачувальних комбінатів (відходи ГЗК або «хвости»), яких на сьогодні накопичено в Україні більше 3,5 млрд м^3. Дані відходи характеризуються дуже малим діаметром частинок, фракцією в середньому 0,08 мм. Вони в основному складаються з кремнезему (FeO) та незначних домішок окислів заліза.

Використання відходів ГЗК в особливодрібнозернистих бетонах дозволить виробляти тонкостінні, ребристі бетонні елементи, які зможуть бути проармовані сіткою з дуже малою клітиною (до 1 мм). Це дозволить виробляти принципово нові полегшені тонкостінні конструкції, що, безумовно, знизить ціну як виробництва таких конструкцій, так і будівництва в цілому.

Постановка проблеми та аналіз досліджень. Використання таких дрібних часток у ролі заповнювача потребує поглибленого вивчення формування мікроструктури, оскільки вона значно відрізняється від мікроструктури стандартного дрібнозернистого бетону. Основна відмінність полягає в розвиненій питомій поверхні заповнювача, або зони "заповнювач - цементний камінь".

Запропоновано розглядати особливо-дрібнозернистий бетон як мікробетон з трьох складових. Крупним заповнювачем в даному випадку буде заповнювач з відходів ГЗК, дрібним – непрореаговані зерна цементу та мікронаповнювач, матрицею є цементний камінь. Структура дрібнозернистого бетону подана на рис. 1.

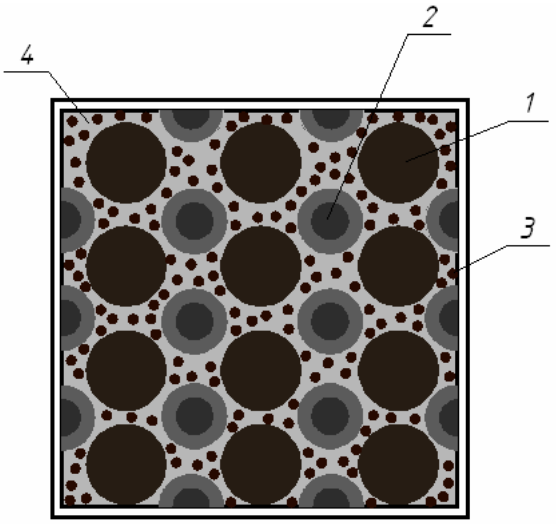

Рис. 1. Структура мікробетону (збільшення х 100):
1 – заповнювач; 2 – зерна цементу;
3 – ультрамікронаповнювач;
4 – цементний гель

При формуванні структури бетону взаємодіють три фази – газоподібна, рідка та тверда. З різних видів взаємодії рідкої та твердої фаз можна виділити три основних: 1) хімічна взаємодія, обумовлена гідратацією та кристалізацією з розчину новоутворень та утворення гелю мінерального в'яжучого; 2) фізико-хімічна взаємодія, обумовлена адсорбцією молекул води в зоні дії поверхнево-силового поля твердої фази; 3) технологічна взаємодія, при якій значну роль відіграє в'язкість суміші, яка забезпечує необхідну легкоукладальність бетонної суміші [4].

Поряд з хімічною відбувається фізико-хімічна взаємодія, в основі якої лежить змінення полярних властивостей молекули води. Потрапляючи в силове поле поверхні твердої фази, яка може мати різні за величиною та знаком електрокінетичні ψ-потенціали поверхні (наприклад, SiO_2 – негативний, $Ca(OH)_2$, CaO, ГСА – позитивний), диполі води витягуються до активних центрів полюсом зі зворотним знаком.

Адсорбційна вода наближається за своїми властивостями до псевдокристалічного тіла зі щільністю 1,2-2 г/см^3, значною пружністю, міцністю при зсуві 10^4Па, низькій температурі замерзання, нижче 195К. Такі аномальні граничні шари обумовлюються наявністю подвійного електричного шару (ПЕШ) на межі розділу твердої та рідкої фази.

Одним з головних наслідків теорії ПЕШ є зручне для практичного застосування рівняння для плоского ПЕШ [5]

$$\eta_0 = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{d}\left(\psi_0 - \psi_1\right) , \qquad (1)$$

де n_0 – величина поверхневого заряду, ψ_0 – потенціал поверхні, ψ_1 – потенціал площини найбільшого наближення; ε – діелектрична проникність; ε_0 – діелектрична проникність вакууму.

Товщина дифузного шару як відстань «d» від щільного шару (площини

найбільшого наближення), при якому потенціал ψ зменшується в «е» разів (див. рис. 3), розраховується за формулою [5]

$$\delta = \left(\frac{1}{zF}\right)\sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon_0 RT}{2C}} \quad . \qquad (2)$$

А.Н. Плугіним розроблений новий підхід, який дозволяє у більш повній мірі виявити фізичне значення одного з параметрів ПЕШ – величини δ [5].

Інтегруючи експоненційну залежність потенціалу ψ від відстані *x*

$$\frac{d\psi}{dx} = -\sqrt{\frac{2RTC}{\varepsilon\varepsilon_0}}\left[\exp\left(\frac{\bar{\psi}}{2}\right) - \exp\left(-\frac{\bar{\psi}}{2}\right)\right] \qquad (3)$$

(де $\bar{\psi} = \frac{zF\psi}{RT}$ - безрозмірний потенціал), виявиться можливим отримати відношення величини відстані x від щільного шару (площини найбільшого зближення) від товщини дифузного шару δ[5]

$$\frac{x}{\delta} = \ln\frac{th(\bar{\psi}_1/4)}{th(\bar{\psi}/4)} \quad . \qquad (4)$$

Розкладення рівняння 3 в ряд при малих ψ_1 (і ψ) дає

$$\psi = \psi_1 \exp(-x/\delta) \quad . \qquad (5)$$

З даного рівняння можливо зробити висновок, що товщина дифузного шару - це відстань x від щільного шару (площини найбільшого зближення), при якому потенціал зменшується ψ в е разів (рис. 2) [5]

$$\psi(x) = \psi_1 / e \quad . \qquad (6)$$

Згідно з рівнянням 2, δ не залежить ані від щільності поверхневого заряду η_0, ані від потенціалу (ψ або ψ_1) та є функцією лише заряду іонів z та концентрації електроліту C (при T=const), зменшуючись в останньому випадку лінійно зі збільшенням $\sqrt{C}$ [5].

Знак заряду потенціал-визначального шару іонів та величина ПЕШ на частинках в системі в'яжуче – вода значно залежать від іонного дисперсного середовища та числа колоїдних новоутворень.

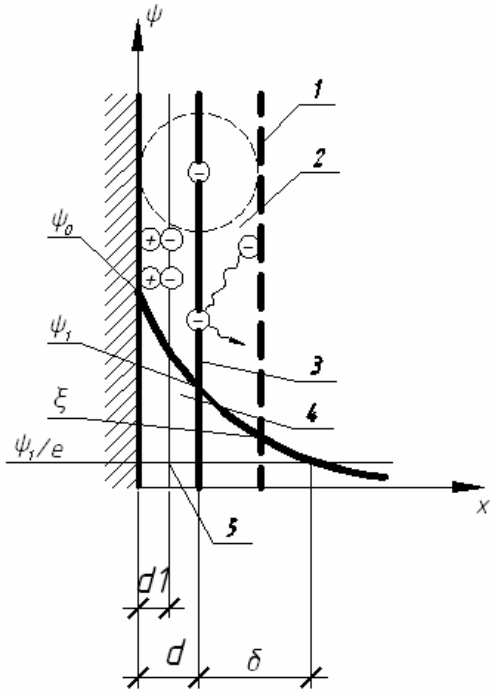

Рис. 2. Розподілення потенціалу в подвійному електричному шарі:
1 – площина ковзання; 2 – дифузна частина ПЕШ; 3 – зовнішня площина Гельмгольца; 4 – щільна частина ПЕШ; 5 – внутрішня площа Гельмгольца

При різній величині питомої поверхні частинок оксиду кремнію SiO_2 знак заряду потенціал-визначального шару іонів та величина ПЕШ значно змінюються. У лужному середовищі поверхневі групи SiO_2 гідратованого та органозаміщеного

в'яжучого дисоціюють з утворенням потужного подвійного електричного шару, який обумовлює величину електричного потенціалу до значень 30-150 мВ. Після адсорбції гідроксиду кальцію на частинках кремнезему гідроокису кальцію змінюється знак заряду на позитивний, падає величина електрокінетичного потенціалу [6, 7, 8, 9].

При збільшенні питомої поверхні заповнювача бетону відбувається збільшення електроосмотичного переносу, що пов'язане з утворенням просторової структури з високим значенням масопереносу, що сприяє полегшенню процесу дифузії, перекристалізації та відторгнення в об'єм нестабільних новоутворень. Це відбувається завдяки зміненню будови іонів в дисперсному середовищі. Утворюються такі умови, при яких на граничних поверхнях синтезуються з'єднання досить сольватовані та контактуючі з включенням впливу подвійного електричного шару. Запобігається передчасному замиканню активних центрів в точкових конденсаційних контактах та забезпечується отримання розвинених активних зон, що зростають перпендикулярно до поверхні кристалів. Встановлений зв'язок фізико-хімічних процесів росту новоутворень з властивостями поверхні твердої фази дозволяє зробити висновок, що розвинена поверхня особливодрібнозернистих заповнювачів відтворює умови досягнення значних фізико-механічних показників бетонів.

Визначення мети та мета дослідження. На основі детального розгляду формування контактної зони в особливодрібнозернистому бетоні можливо висунути таку гіпотезу: в особливо дрібнозернистому бетоні розвинена питома поверхня твердої фази під дією великої кількості активних центрів забезпечує фізико-механічні умови формування новоутворень цементного каменю підвищеної міцності та з більшою швидкістю, ніж у звичайному бетоні. Дія активних центрів проявляється у створенні підвищеного тиску на вихідні елементи новоутворень в зоні дії подвійного електричного шару (ПЕШ). **Задача дослідження** – вивчення фізичних умов поблизу поверхні твердої фази з врахуванням встановлення впливу ПЕШ на характер росту новоутворень.

Експериментальні досліди проведені з метою визначення кількості продуктів гідратації в особливодрібнозернистому бетоні в ранній термін твердіння, а також порівняння результатів з новоутвореннями дрібнозернистого бетону на піску. Досліди проводилися на дифрактометрі ДРОН-3 у віці бетонних зразків 7 діб. Результати досліду подано на рис. 3, 4.

Виготовлялися балочки 4х4х16, які випробовувались за стандартною методикою у віці 7 діб твердіння в природньо-вологісних умовах. Визначалась міцність при стиску R_b та міцність на розтяг при згині R_{btf}.

Попередньо визначена характеристика вихідних сировинних матеріалів. В'яжуче – шлакопортландцемент (ШПЦ III/А) марки М400 (АТ "Балцем) активністю Rц= 370 кгс/см^2, питома поверхня 2800 см^2/г, нормальна густина тіста 25 %. Пісок кварцовий Безлюдівського кар'єру – модуль крупності Мк = 1.5, істинна щільність 2,65 г/см^3, питома поверхня 105 см^2/г. Відходи Полтавського ГЗК («хвости») – істинна щільність 2,8 г/см^3, питома поверхня 1800 см^2/г. Гранулометричний склад «хвостів»: 0,35 - 0,08 мм, з включенням 26 % пилу (< 0,08 мм). Мікрокремнезем (ЧП «Капрі», г. Стаханов) – вміст SiO_2 = = 93-95 %, питома поверхня 8500 см^2/г, істина щільність 2,68 г/см^3.

Склад контрольного зразка: цемент – «хвости» = (1:3 за вагою), мікрокремнезем 15 % від ваги цементу, суперпластифікатор на основі полікарбоксилатів – 2 % від ваги цементу, В/Ц = 0.5, ущільнення вібротрамбуванням.

Склад еталонного зразка: цемент – пісок - 1:3 за вагою, В/Ц=0.5, ущільнення вібруванням.

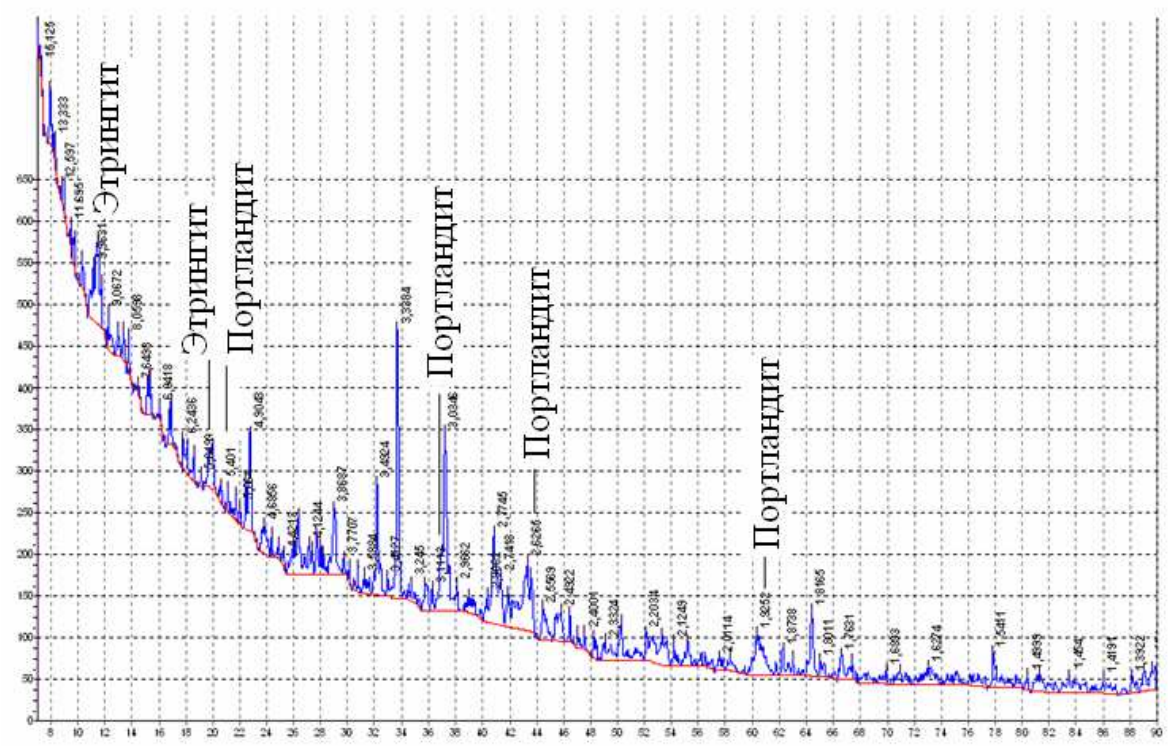

Рис. 3. Рентгенограма цементного каменю дрібнозернистого піщаного бетону (контрольний)

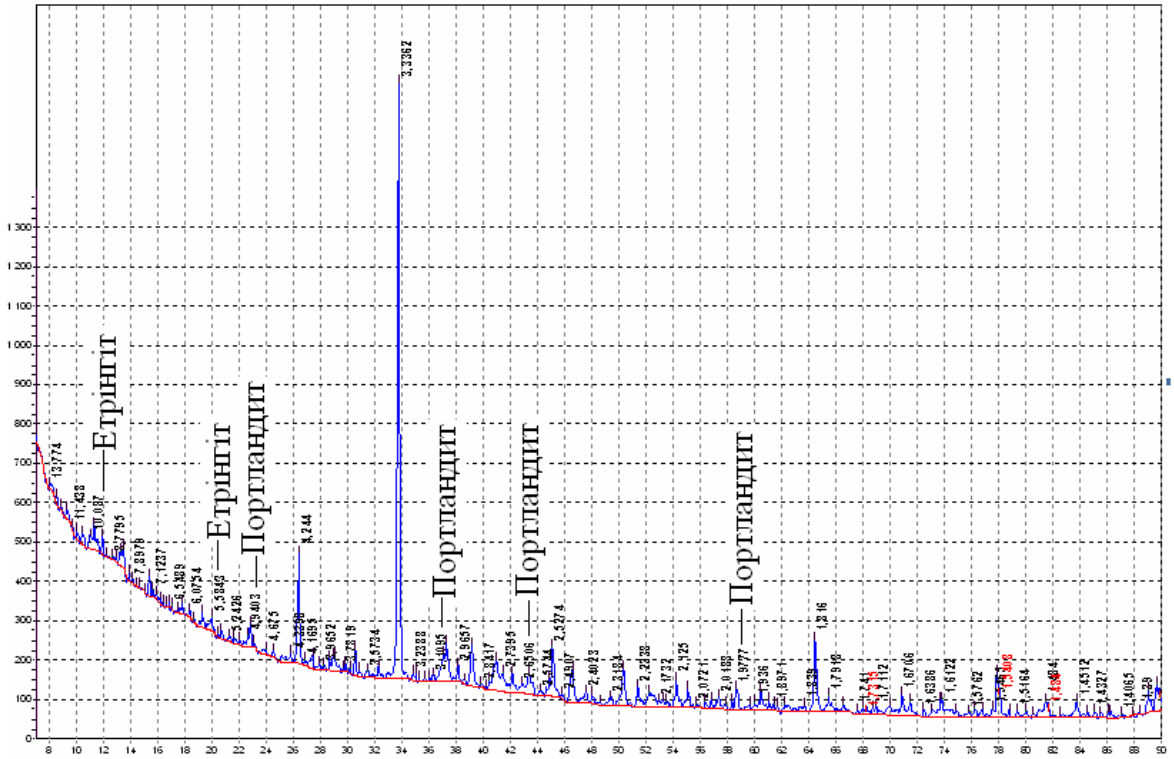

Рис. 4. Рентгенограма цементного каменю особливо дрібнозернистого бетону, заповнювачем якого є відходи Полтавського ГЗК (основний)

Для кількісної оцінки вмісту кристалів початкової гідратації розрахунок проводили виходячи з співвідношення інтенсивності ліній еталонного мінералу кварцу. На основі петрографічних дослідів в пробі контрольного зразка вміст кварцу – 4 % (не видалений кварцовий пісок). В пробі основного зразка вміст кварцу становить 76 %, тому що при підготовці проб тонкодисперсний кварц («хвости» та мікрокремнезем) видалити не вдалося. Інтенсивність ліній змінювалась пропорційно вмісту компонентів. Для аналізу вмісту мінералів вибрані лінії, які не збігаються з лініями інших мінералів.

Для проведення аналізу новоутворень при гідратації цементу на початкових термінах твердіння використовувались початкові результати дослідів, які наведені в табл. 1 і 2.

Таблиця 1

Фізико-механічні характеристики контрольного та еталонного зразків

№ п/п	Фізико-механічний показник	Одиниця виміру	ОДБ на «хвостах» Полтавського ГЗК	Дрібнозернистий бетон на піску з $М_к$=1,5 (контрольний)	Коеф-т зміцнення, K_y
1	R_b	МПа	40	13	3,0
2	R_{btf}	МПа	12,1	5	2,42
3	ρ	т/м^3	2,35	2,2	1,07
4	Залежність R_b:R_{btf}	-	1:3,3	1:2,6	-

Таблиця 2

Розрахункові інтенсивності мінералів (інт/с)

Зразок	Мінерали				
	Портландит			Ентрингіт	
	4,92	2,63	1,92	9,73	5,61
Еталон	92	54	35	70	35
Контрольний	183	142	175	162	104

Висновки:

- щільне упакування зерен заповнювача забезпечує підвищення міцності особливодрібнозернистого бетону, що перевищує в середньому в 3 рази міцність стандартного дрібнозернистого бетону на піску з модулем крупності Мк=1.5;

- вміст кристалів гідратації в початкові терміни твердіння особливо - дрібнозернистого бетону вищий в середньому в 2 рази в порівнянні з дрібнозернистим бетоном на піску, що обумовлено розвиненою питомою поверхнею твердої фази. Під дією великої кількості активних центрів забезпечуються фізико-механічні умови формування новоутворень цементного каменю підвищеної міцності та з більшою швидкістю, ніж у звичайному бетоні. Дія активних центрів проявляється у створенні підвищеного тиску на вихідні елементи новоутворень в зоні дії подвійного електричного шару (ПЕШ).

Подальший розвиток досліджень у даному напрямку направлений на розробку технологічних рішень, які дозволять в виробничих умовах використовувати фізико-хімічні явища інтенсифікації процесу зростання новоутворень твердіючого в’яжучого.

Список використаних джерел

1. Зайченко, Н.М. Высокопрочные тонкозернистые бетоны с комплексно модифицированной структурой [Текст] / Н.М. Зайченко. – Макеевка: ДонНАСА, 2009. – 207 с.

2. Дворкин, Л.И. Строительные материалы из отходов промышленности [Текст] / Л.И. Дворкин, О.Л. Дворкин. – Ростов-на-Дону: Феникс, 2007. – 205 с.

3. Выровой, В.М. Композиционные строительные материалы и конструкции [Текст] / В.М. Выровой, В.С. Дорофеев, В.Г. Суканов. – Одесса, 2010. – 168 с.

4. Ахвердов, И.Н. Основы физики бетона [Текст] / И.Н. Ахвердов. – М.: Стройиздат, 1981. – 463 с.

5. Плугин, А.Н. Коллоидная химия и физико-химическая механика цементных бетонов [Текст] / А.Н. Плугин, А. А. Плугин. – К.: Наукова думка, 2011. – Т. 1. – 333 с.

6. Вагнер, Г.Р. Физико-химия процессов активации цементных дисперсий [Текст] / Г.Р. Вагнер. – К.: Наук. думка, 1980. – 200 с.

7. Ушеров-Маршак, А.В. Микроструктура цементного камня [Текст] / А.В. Ушеров-Маршак, В.П. Сопов // Коллоидный журнал. – 1997. – Т. 59. – №6. – С. 873-877.

8. Ушеров-Маршак, А.В. Калориметрический анализ взаимодействия в дисперсных системах на примере вяжущих веществ [Текст] / А.В. Ушеров-Маршак, В.П. Сопов. // Неорганические материалы. – 1996. – Т. 32. – №2. – С. 249-253.

9. Usherov-Marshak A.V., Sopov V.P., Kurdowski W. Studies of capillary porosity of clinker phases during hydration // J. of Therm. Analysis and Calorimetry, 1999, Vol. 55. – pp. 1031-1037.

Вандоловський Олександр Георгійович, доктор техн. наук, завідувач кафедри будівельних матеріалів та виробів Харківського національного університету будівництва та архітектури. Тел. 706-20-73.
Чайка Віталій Миколайович, аспірант кафедри будівельних матеріалів та виробів Харківського національного університету будівництва та архітектури. E-mail: vitalik-chajka@yandex.ru.

Wandolovski Alexandr, doctor of technical Sciences, head of Department of building materials and products of Kharkiv national University of construction and architecture. Tel. 706-20-73.
Chaika Vitalii, Postgraduate the Department of building materials and products Kharkiv National University of Civil Engineering and Architecture. E-mail: vitalik-chajka@yandex.ru.

Прийнята 10.03.2016 р.