

*Морозова М.В., ассистент
Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова*

СОРБЦИЯ ВОДНОЙ ФАЗЫ МИНЕРАЛЬНОЙ САПОНИТ-СОДЕРЖАЩЕЙ ДОБАВКОЙ В МЕЛКОЗЕРНИСТЫЕ БЕТОНЫ

m.morozova@narfu.ru

В работе дана оценка сорбционной способности механоактивированного до высокодисперсного состояния сапонит-содержащего отхода алмазодобывающей промышленности Архангельской области, который при добавлении в бетонную смесь способен управлять ее структурообразованием. Исследование сорбционных свойств сапонит-содержащего материала (ССМ) показали, что процесс самонасыщения твердой фазы водяными парами имеет продолжительный характер и сопровождается адсорбционно-десорбционным гистерезисом. Отмеченный дисбаланс в массах исходных образцов и образцов после проведения сорбции и десорбции связан, с увеличением содержания связанной воды. Записанные ИК-спектры показали наличие в материале, после удаления из него остаточной влаги, новообразований в виде аморфных (связанных с водой) силикатных групп. Установлено, что за счёт сорбционных свойств ССМ способен оптимизировать содержание водной фазы в системе. Это способствует улучшению реологических характеристик бетонной смеси на стадии приготовления и положительно сказывается на процессе структурообразования, повышая эксплуатационные характеристики композита. Установлено, что механоактивированный ССМ может проявлять не только свойства сорбента, регулирующего содержание воды в реакционной системе, но и использоваться как активная минеральная добавка в вяжущих композициях.

Ключевые слова: сорбция, механоактивация, удельная поверхность, мелкозернистый бетон, сапонит-содержащий материал.

Введение. Реализация программы развития Северных и Арктических территорий не представляется возможной без использования в строительной индустрии современных материалов и технологий. Одним из наиболее распространенных и востребованных строительных материалов является мелкозернистый бетон [1–5].

В условиях Севера и Арктики важным параметром бетонного композита является морозостойкость, которая напрямую зависит от водоцементного (В/Ц) отношения. Наличие свободной несвязанной воды в бетоне приводит к потере прочности и расслаиванию смеси. При воздействии отрицательных температур не связанная вода замерзает и расширяется в поровом пространстве композита, создавая тем самым избыточное давление, которое приводит к появлению трещин и нарушению целостности бетонной конструкции. Решение этой проблемы сводится к управлению В/Ц отношением с целью уменьшения количества свободной воды в бетонной смеси, а также использованию добавок противоморозного действия и пластификаторов [6–8].

Для повышения эксплуатационных характеристик бетонного композита используют различные химические добавки. Вследствие высокой стоимости и сложности получения суперпластификаторов, все чаще возникает необходимость разработки других более дешёвых добавок, осно-

ванных на минеральном сырье природного и техногенного происхождения.

В последнее время для формирования структуры композита используют высокодисперсные модифицирующие добавки. Особенностью которых является то, что после механического диспергирования материала высвобождается большое количество свободной энергии, которая тратится на образование новых систем [9].

Определяющим фактором для эффективного процесса твердения бетонного композита является реакция гидратации клинкерных минералов, которая сопровождается образованием коллоидно-дисперсных фаз, представленных в виде гидросиликатов кальция разной основности [10–12]. Для получения частиц коллоидных размеров с последующим образованием зародышей новой фазы необходимо достичь определенной степени пересыщения системы этим веществом.

Известно, что формирование коллоидных систем управляется скоростью образования зародышей гидросиликатов кальция и скоростью их роста, что прямо пропорционально степени пересыщения раствора. Следовательно, за счет физической сорбции воды можно регулировать в процессе приготовления и твердения бетона водоцементное отношение (В/Ц). Это позволит стабилизировать степень пересыщения системы относительно новообразований гидросиликатов [13] и приведет к равномерному распределению продук-

тов реакции гидратации клинкерных минералов по всему объему композита.

В качестве такой добавки можно использовать сапонит-содержащий отход (ССО) алмазодобывающей промышленности, образующийся в процессе обогащения кимберлитовых руд и складирующийся в хвостохранилище предприятия. Данный отход в основном представлен сапонитом (60 ... 70 %), который является разновидностью бентонитовых глин и обладает рядом её свойств (набухание при гидратации, образование плотного геля, препятствующего проникновению влаги, нетоксичность, химическая стойкость).

Использование сапонита в качестве добавки, оказывающей комплексное воздействие на свойства бетонной смеси (регулирование подвижности, плотности, повышение прочности, морозостойкости) позволит выделить новое направление использования отходов и уменьшить антропогенную нагрузку на регион, а также снизить стоимость конечной продукции (замена химических составляющих на минеральное сырье), получить новый экологически чистый продукт.

В исследованиях [14, 15] показано, что твердая фаза ССО после ее механоактивации способна выступать также в качестве дополнительного связующего за счет частичной аморфизации поверхности. Причем, этот эффект проявляется только на обезвоженном высокодисперсном образце.

Основным процессом, позволяющим регулировать В/Ц отношение при твердении бетонного композита, является физическая сорбция воды модификатором. Поэтому целью исследований, приведенных в данной работе, является характеристика сорбционно-десорбционных свойств сапонит-содержащего отхода по отношению к воде, и идентификация возможных продуктов реакций гидратации высокодисперсной минеральной добавки.

Методология.

В качестве добавки в бетонную смесь был использован сапонит-содержащий материал, который предварительно выделяли из суспензии оборотной воды методом электролитной коагуляции, основанной на переводе высокодисперсных частиц твердой фазы в состояние, близкое к изоэлектрическому.

Выделенный из оборотной воды сапонит-содержащий материал (ССМ) доводили до постоянной массы при температуре 105 °С.

Для получения высокодисперсной добавки использовали метод механического диспергирования на планетарной шаровой мельнице «Retsch PM100» (сухой помол). Размер частиц определяли на анализаторе размера субмикронных частиц и дзета-потенциала «Delsa Nano С» методом измерения динамического и электрофоретического

светорассеяния.

Полученные высокодисперсные образцы охарактеризовали по величине удельной поверхности $S_{уд}$, определенной методом сорбции азота на анализаторе «Autosorb-iQ-MP».

В центре коллективного пользования «Арктика» (ЦКП «Арктика») на электронном растровом микроскопе «Zeiss Sigma VP» были сделаны фотографии высокодисперстного ССМ (увеличенные до 20000 раз с разрешением до 1,3 нм). Минеральный состав материала определяли на установке «Lab Center XRF-1800» (ЦКП «Арктика») методом измерения интенсивности рентгеновского флуоресцентного (характеристического) излучения.

Процесс сорбции сапонит-содержащего материала изучали путем помещения его навески (100 г), взятой на технических весах, в эксикатор над слоем дистиллированной воды при постоянной температуре окружающей среды 25 ± 1 °С. Влагопоглощение охарактеризовали изменением массы образца, которое определялось через заданные промежутки времени. Результаты измерений основывались на трех параллельных экспериментах.

Для проведения процесса десорбции влагонасыщенный материал помещали в эксикатор над слоем оксида кальция, при температуре среды 25 ± 1 °С. Затем навеску ССМ помещали в сушильный шкаф (температура 105 °С). Для доведенного до постоянной массы образца были записаны ИК-спектры, с использованием ИК-Фурье-спектрометра «Vertex 70v». Запись спектров проводилась в диапазоне $4000-600$ см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹.

Запись рентгеновских дифрактограм осуществлялась в ЦКП «Арктика» на рентгеновском дифрактометре «Shimadzu XRD-7000 S».

Основная часть. Для каждой исследуемой пробы сапонит-содержащего материала подбирали оптимальные режимные параметры диспергирования, позволяющие получать минимальный размер частиц образцов и высокую воспроизводимость результатов. При этом скорость вращения ротора составила 420 об/мин. Для диспергирования использовали карбидвольфрамовые размольные тела (20 шт.).

В процессе помола на шаровой мельнице были получены пробы ССМ с размерным диапазоном частиц от 1 мкм до 400 нм и удельной поверхностью от 18610 ± 10 м²/кг до 50670 ± 20 м²/кг, соответственно (рис.1, 2).

На основании полученных данных (рис. 1 и 2) отмечен факт резкого возрастания величины удельной поверхности по мере приближения размерных характеристик материала к диапазону, характерному для наносистем. Зависимость меж-

ду $S_{уд}$ сапонит-содержащего материала и временем диспергирования (τ), показала, что увеличение последнего не приводит к возрастанию удельной поверхности. При увеличении времени механообработки более 100 минут наблюдается конгломерация частиц в системе.

Поэтому для дальнейших исследований использовали фракцию с $S_{уд} = 50670 \text{ м}^2/\text{кг}$ (средний размер частиц 445 нм, время помола 90 мин.).

Выполненный химический анализ ССМ показал, что основными элементами используемых образцов (в пересчете на оксиды) являются: SiO_2 , MgO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO и K_2O . Суммарное содержание которых составило 97,4 %.

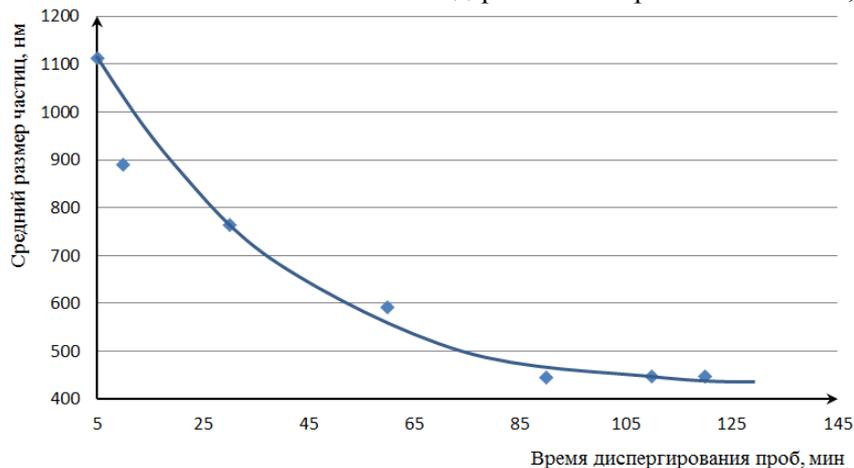


Рис. 1. Зависимость среднего размера частиц ССМ от времени его диспергирования

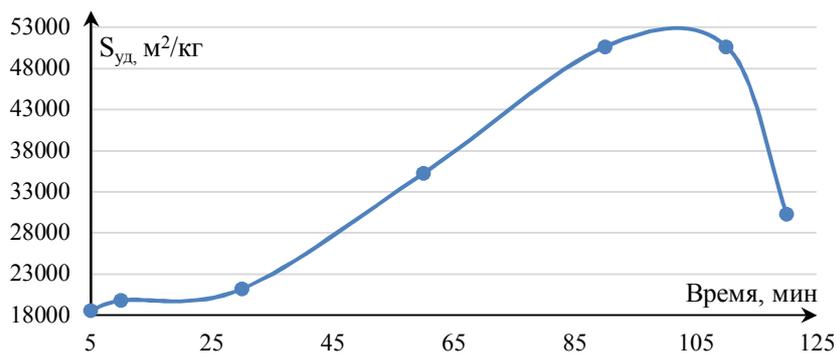


Рис. 2. Зависимость величины удельной поверхности ССМ от времени диспергирования

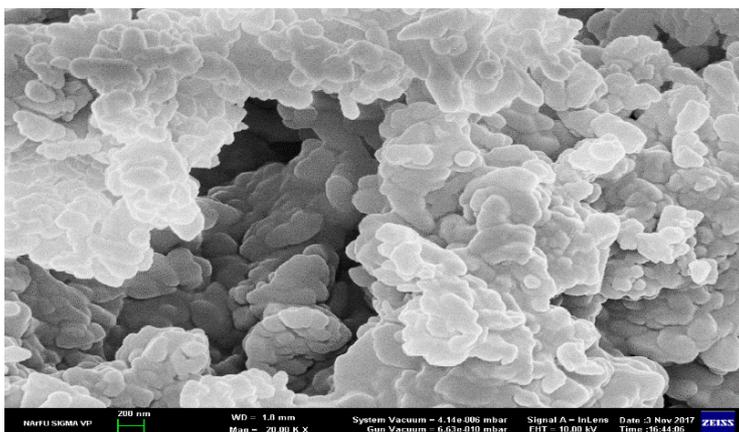


Рис. 3. Микрофотография образца ССМ ($S_{уд} = 50670 \text{ м}^2/\text{кг}$), полученная на растровом электронном микроскопе «Sigma VP»

Анализ микроструктуры сапонита показал, что материал обладает чешуйчатой структурой с многочисленными пустотами способных заполняться водой (рис. 3).

Исследование сорбционных свойств сапонит-содержащего материала ($S_{уд} = 50670 \text{ м}^2/\text{кг}$) показали, что процесс самонасыщения твердой фазы водяными парами имеет продолжительный характер. Полное насыщение поверхности испытуемо-

го материала наблюдается спустя 12 суток от начала эксперимента и сопровождается увеличением массы образца на 8 % (насыщение поверхностного слоя навески). Процесс десорбции влаги из анализируемой пробы имеет характер, отличный от изотермы адсорбции.

Анализ результатов проведенного эксперимента показал наличие в системе «ССМ–водяной пар» адсорбционно-десорбционного гистерезиса. Отмеченный при этом дисбаланс в массах исходных образцов и образцов после десорбции связан с увеличением содержания связанной воды.

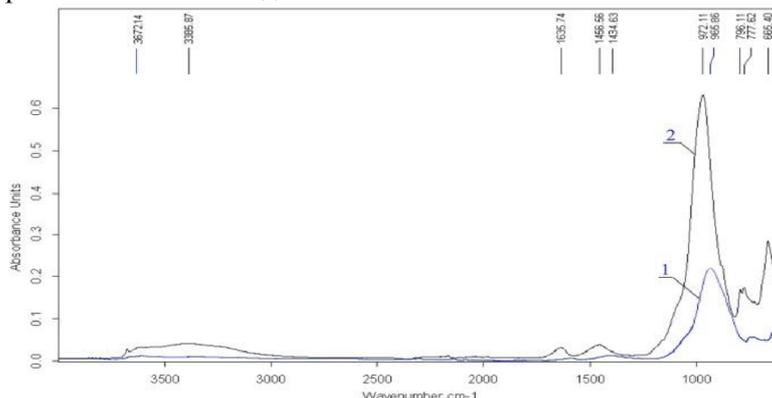


Рис. 4. ИК-спектр образца ССМ: 1 – исходного; 2 – после десорбции

Исследования фазово-структурной гетерогенности опытных образцов сапонит-содержащего материала показали, что содержание аморфной фазы после диспергирования увеличилось в 2 раза по сравнению с исходным (с 20 до 40 %). Это свидетельствует о том, что механоактивированный ССМ может проявлять не только свойства сорбента, регулирующего содержание воды в реакционной системе, но и использоваться как активная минеральная добавка в вяжущих композициях.

Выводы.

1. Установлено, что сапонит-содержащего материала способен проявляет свойства сорбента, оптимизирующего содержание водной фазы в системе. Это может способствовать улучшению реологических характеристик бетонной смеси на стадии приготовления и положительно сказывается на процессе структурообразования, повышая эксплуатационные характеристики бетона.

2. Отмечено, что механоактивированный ССМ может не только регулировать содержание воды в реакционной системе за счёт сорбционных свойств, но и использоваться как активная минеральная добавка в вяжущих композициях.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Sohail M.G., Wang B., Jain A., Dawood, M., Belarbi, A. Advancements in concrete mix designs: High-performance and ultrahigh-performance

concretes from 1970 to 2016 // *Journal of Materials in Civil Engineering*. 2018. №30(3). Pp. 04017310.

2. Гринёв А.П., Рудченко И.И., Никогда В.О. Мелкозернистый бетон для монолитного строительства // *Труды Кубанского государственного аграрного университета*. 2016. № 58. С. 203-214.

3. Андреева А.В., Буренина О.Н., Давыдова Н.Н., Даваасенгэ С.С., Саввинова М.Е. Мелкозернистый бетон при зимнем бетонировании // *Приволжский научный вестник*. 2015. №12-1 (52). С. 19-23.

4. Лесовик В.С. Строительные материалы. Настоящее и будущее // *Вестник МГСУ*. 2017. Т. 12. №1(100). С. 9-16.

5. Иноземцев А.С., Королев Е.В. Высокопрочный легкий бетон как инструмент для развития строительной отрасли // *Бетон и железобетон*. 2017. №1(16). С. 14-16.

6. Wang H.-J., Wang H.-H., Wei H., Gu, C.-Y. Analysis for frost-resistant durability of C25 level hydraulic concrete in severe cold region, Shenyang Gongye Daxue Xuebao // *Journal of Shenyang University of Technology*. 2015. №37(2). Pp. 207-211.

7. Davraz M., Ceylan H., Topçu İ.B., Uygunoğlu T. Pozzolanic effect of andesite waste powder on mechanical properties of high strength concrete // *Construction and Building Materials*. 2018. №165. Pp. 494-503.

8. Морозова М.В., Айзенштадт А.М., Тугыгин А.С. Водопоглощение сапонит-содержащих

отходов обогащения кимберлитовых руд // Промышленное и гражданское строительство. 2013. №11. С. 29–31.

9. Перцев В.Т., Леденев А.А., Ноаров В.Б., Халилбеков Я.З. Свойства цементных систем, модифицированных химическими и минеральными добавками // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. 2017. №1(14). С. 49–52.

10. Лесовик В.С., Загороднюк Л.Х., Глаголев Е.С., Магомедов З.Г., Воронов В.В., Канева Е.В. Теоретические подходы к созданию оптимальных структур сухих строительных смесей // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2016. №10. С. 6–11.

11. Строкова В.В., Айзенштадт А.М., Сивальнева М.Н., Кобзев В.А., Нелюбова В.В. Оценка активности наноструктурированных вяжущих термодинамическим методом // Строительные материалы. 2015. № 2. С. 3–9.

12. Толстой А.Д., Лесовик В.С., Новиков К.Ю. Высокопрочные бетоны на композиционных вяжущих с применением техногенного сырья // Известия вузов. Инвестиции. Строительство. Недвижимость. 2016. № 2 (17). С. 174–180.

13. Морозова М.В., Айзенштадт А.М., Фролова М.А., Махова Т.А. Использование сапонит-содержащих отходов в качестве компонента сухой строительной смеси для мелкозернистых бетонов с улучшенными эксплуатационными характеристиками // Academia. Архитектура и строительство. 2015. № 4. С. 137–141.

14. Массалимов И.А., Волгушев А.Н., Чуйкин А.Е., Хусаинов А.Н. и др. Упрочнение и увеличение водонепроницаемости бетона покрытиями на основе наноразмерной серы // Нанотехнологии в строительстве: науч. интернет-журнал. №2. 2010. С. 54–61.

15. Yanturina R.A., Trofimov B.Ya., Ahmedjanov R.M. Structuring in Cement Systems with Introduction of Graphene Nano-Additives // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2017. №262(1). Pp. 012017.

Информация об авторах

Морозова Марина Владимировна, ассистент кафедры композиционных материалов и строительной экологии, Высшая инженерная школа.

E-mail: m.morozova@narfu.ru

Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова.

Россия, 163002, г. Архангельск, наб. Северной Двины, д. 17.

Поступила в январе 2018 г.

© Морозова М.В., 2018

M.V. Morozova

SORPTION OF THE WATER PHASE WITH A MINERAL SAPONITE-CONTAINING ADMIXTURE TO FINE-GRAINED CONCRETES

In the work the sorption ability of a saponite-containing waste of the diamond-mining industry of the Arkhangelsk region, mechanically activated to the high-disperse state and capable to regulate the structure formation of a concrete mix when added to it, is assessed. The research of the sorption properties of the saponite-containing material (SCM) has shown that the process of self-saturation of the solid phase with water vapor is prolonged and is accompanied with absorption-desorption hysteresis. The noted disbalance in the mass of the initial samples and the samples after sorption and desorption is due to the increase of the bound water content. The registered IR spectrums have shown the presence of new formations in the form of amorphous (water-bound) silicate groups in the material after removal of the residual moisture from it. It has been established that due to its sorption properties the SCM is capable to optimize the water phase content in the system. It contributes to the improvement of rheological properties of a concrete mix at a stage of its preparation and positively influences the structure formation process, which improves the operational characteristics of a composite. It has been established that the mechanically activated SCM can not only demonstrate the properties of a sorbent regulating the content of water in reaction system but can also be used as an active mineral additive to binders compositions.

Keywords: sorption, mechanical activation, specific surface, fine-grained concrete, saponite-containing material.

REFERENCES

1. Sohail M.G., Wang B., Jain A., Dawood M., Belarbi A. Advancements in concrete mix designs: High-performance and ultrahigh-performance

concretes from 1970 to 2016 // Journal of Materials in Civil Engineering, 2018, no. 30 (3), p. 04017310.

2. GrinYov A.P., Rudchenko I.I., Nikogda V.O. Fine-grained concrete for monolithic construc-

tion // Proceedings of the Kuban State Agrarian University, 2016, no. 58, pp. 203–214.

3. Andreeva A.V., Burenina O.N., Davyidova N.N., Davaasenge S.S., Savvinova M.E. Fine-grained concrete with winter concreting // Privolzhsky Scientific Bulletin, 2015, no. 12-1 (52), pp. 19–23.

4. Lesovik V.S. Construction Materials. Present and Future // ICSU Bulletin, 2017, T. 12, no. 1 (100), pp. 9–16.

5. Inozemtsev A.S., Korolev E.V. High-strength lightweight concrete as a tool for the development of the construction industry // Concrete and reinforced concrete, 2017, no. 1 (16), pp. 14–16.

6. Wang H.-J., Wang H.-H., Wei H., Gu C.-Y. Analysis for frost-resistant durability of C25 level hydraulic concrete in severe cold region, Shenyang Gongye Daxue Xuebao // Journal of Shenyang University of Technology, 2015, no. 37 (2), pp. 207–211.

7. Davraz M., Ceylan H., Topçu İ.B., Uygunoğlu T. Pozzolanic effect of andesite waste powder on mechanical properties of high strength concrete // Construction and Building Materials, 2018, no. 165, pp. 494–503.

8. Morozova M.V., Ayzenshtadt A.M., Tutyigin A.S. Water absorption of saponite-containing wastes of enrichment of kimberlite ore // Industrial and civil construction, 2013, no. 11, pp. 29–31.

9. Pertsev V.T., Ledenev A.A., Noarov V.B., Halilbekov Ya.Z. Properties of cement systems modified with chemical and mineral additives // Scientific herald of the Voronezh State Architectur-

al and Construction University. Series: Physicochemical problems and high technologies of building materials science, 2017, no. 1 (14), pp. 49–52.

10. Lesovik V.S., Zagorodnyuk L.H., Glagolev E.S., Magomedov Z.G., Voronov V.V., Kaneva E.V. Theoretical approaches to the creation of optimal structures for dry construction mixtures // Bulletin Belgorod State Technological University. V.G. Shukhov, 2016, no. 10, pp. 6–11.

11. Strokova V.V., Ayzenshtadt A.M., Sivalneva M.N., Kobzev V.A., Nelyubova V.V. Evaluation of the activity of nanostructured binders by the thermodynamic method // Stroitel'nye Materialy, 2015, no. 2, pp. 3–9.

12. Tolstoy A.D., Lesovik V.S., Novikov K.Yu. High-strength concretes on composite astringents using technogenic raw materials // Izvestiya Vuzov. Investments. Building. The property, 2016, no. 2 (17), pp. 174–180.

13. Morozova M.V., Ayzenshtadt A.M., Frolova M.A., Mahova T.A. Use of saponite-containing waste as a component of a dry building mix for fine-grained concretes with improved performance characteristics // Academia. Architecture and Construction, 2015, no. 4, pp. 137–141.

14. Massalimov I.A., Volgushev A.N., Chuykin A.E., Husainov A.N. Strengthening and increase of waterproofness of concrete with coatings based on nanosize sulfur // Nanotechnologies in construction: scientific. Online Magazine, no. 2, 2010, pp. 54–61.

15. Yanturina R.A., Trofimov B.Ya., Ahmedjanov R.M. Structuring in Cement Systems with Introduction of Graphene Nano-Additives // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2017, no. 262(1), p. 012017.

Information about the author

Marina V. Morozova, assistant.

E-mail: m.morozova@narfu.ru

Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov.
Russia, 163002, Arkhangelsk, Severnaya Dvina Emb, 17.

Received in January 2018