

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва»

На правах рукописи



Черкасов Дмитрий Васильевич

**ПОРТЛАНДЦЕМЕНТЫ С ДОБАВКОЙ
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ДИАТОМИТОВ
И КОМПОЗИТЫ НА ИХ ОСНОВЕ**

Специальность 05.23.05 – «Строительные материалы и изделия»

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук,
профессор,
член-корреспондент РААСН
В.Т. Ерофеев

Саранск 2014

Содержание

	С.
ВВЕДЕНИЕ	4
1 МИНЕРАЛЬНЫЕ ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ДИСПЕРСНЫМИ ДОБАВКАМИ И КОМПОЗИЦИОННЫЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ	9
1.1 Влияние дисперсных минеральных наполнителей и их поверхности на структурообразование бетонов.	9
1.2 Применение нанодисперсных систем для модифицирования вяжущих.	15
1.3 Использование модифицированных наполнителей для повышения качества бетонов и других цементных композитов.	23
1.4 Химическое модифицирование природных кремнеземсодержащих веществ.	26
1.5 Выводы по 1 главе.	36
2 ХАРАКТЕРИСТИКА ИССЛЕДУЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	37
2.1 Характеристика материалов, принятых для исследований.	37
2.2 Методы испытаний.	38
2.2.1 Методы испытаний смешанного вяжущего.	38
2.2.2 Методы исследований свойств бетона.	39
2.3. Химический анализ состава кремнеземсодержащей добавки.	39
2.4 Математические методы планирования эксперимента.	53
3 РАЗРАБОТКА ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ДОБАВКИ ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ЦЕМЕНТА	57
3.1 Теоретические предпосылки модифицирования кремнеземсодержащего сырья.	57
3.2 Разработка эффективных добавок к цементным системам на основе диатомита, модифицированного методом иммобилизации.	62
3.2.1 Модифицирование диатомита неорганическими кислотами.	62
3.2.2 Модифицирование диатомита гидроксидом кальция	70
3.3 Разработка эффективной добавки к цементным смесям на основе диатомита модифицированного методом «сборки на поверхности».	82
3.3.1 Технологический процесс модифицирования диатомита микрочастицами углерода.	82
3.3.2 Исследование возможности адсорбирования молекул модификаторов на поверхности диатомита.	85

3.3.3	Исследование состава и структуры диатомита модифицированного микрочастицами углерода.	94
3.3.4	Исследование влияния диатомита модифицированного микрочастицами углерода на прочность цементных композитов.	119
3.4	Выводы по 3 главе	123
4	ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ С ДОБАВКОЙ МОДИФИЦИРОВАННОГО ДИАТОМИТА	125
4.1	Исследование технологических свойств цементных композитов с добавкой модифицированных диатомитов.	125
4.2	Водопоглощение и пористость цементного камня с минеральными добавками.	131
4.3	Морозостойкость цементных композитов с добавкой модифицированного диатомита.	136
4.4	Исследование структурообразования цементных композитов с добавкой модифицированного диатомита.	137
4.5	Выводы по 4 главе.	144
5	БЕТОНЫ НА ОСНОВЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА С ДОБАВКОЙ МОДИФИЦИРОВАННОГО ДИАТОМИТА	146
5.1	Влияние количества портландцемента с добавкой модифицированного диатомита в составе бетонной смеси на прочность бетона.	146
5.2	Рекомендации по подбору состава бетонов на основе портландцемента с добавкой модифицированного диатомита.	148
5.3	Разработка технологической схемы производства добавки.	151
5.4	Технология приготовления бетонной смеси на портландцементе с добавкой модифицированного диатомита.	152
5.5	Производственное внедрение и технико-экономическое обоснование применения портландцемента с добавкой модифицированного диатомита в производстве бетона на ОАО «Завод ЖБК-1».	154
5.6.	Выводы по 5 главе.	156
	ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ	157
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	160
	ПРИЛОЖЕНИЕ	176
	Акт о внедрении	

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Бетон и железобетон являются основным материалом строительной отрасли, мировой объем производства которых приближается к десяти миллиардам кубометров в год. По мнению многих специалистов, объемы применения этих материалов будущего будут возрастать, а области использования – расширяться. При возрастании требований к качеству строительства возникает потребность в строительных материалах, производимых с относительно низкой себестоимостью по качественным показателям и долговечности, превышающих существующие аналоги. Основными предпосылками синтеза прочности и долговечности высококачественных бетонов и других цементных композитов является более полное использование скрытой энергии портландцемента. В последние годы это обычно достигается за счет применения активных минеральных добавок, вводимых в состав вяжущих на стадии приготовления цементов с реакционно-активными минеральными добавками, связывающими «балластную» гидролизную известь в цементирующие гидросиликаты кальция, использующимися при получении бетонов и других композиционных материалов или в качестве добавочного компонента в бетонные смеси. В связи с этим разработка высокоактивных минеральных добавок, повышающих эффективность использования цемента и позволяющих получать бетоны и другие цементные композиты с более высокими физико-механическими свойствами является актуальной научной и прикладной задачей.

Диссертационная работа выполнена по НИР «Исследование искусственных наноструктурированных систем для модифицирования бетонов», выполняемой в рамках базовой части государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации на 2011 – 2013 гг. (номер государственной регистрации НИР 01201153370), в рамках гранта Союза инновационно-технологических центров России для молодых

исследователей «Разработка эффективной добавки в цементные композиты» по договору №27-12 от 14 февраля 2012 г.

Цель и задачи исследования. Целью диссертационной работы является разработка научных основ получения высокоактивных минеральных добавок, повышающих активность цемента и физико-механические свойства бетона.

Для реализации поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Провести анализ известных способов модифицирования цементов, применяемых в России и за рубежом, а также основные способы активации минеральной добавки.

2. Выбрать сырье для получения активной минеральной добавки и разработать способы его активации.

3. Исследовать свойства разработанной высокоактивной минеральной добавки.

4. Оптимизировать количество добавки в портландцемент и исследовать структуру и свойства портландцемента с высокоактивной минеральной добавкой.

5. Разработать составы бетона на портландцементе, модифицированном высокоактивной минеральной добавкой и исследовать свойства бетона.

Научная новизна исследования.

1. Научно обоснован и экспериментально подтвержден выбор активной минеральной добавки – диатомита и способа его модификации для получения композитов с улучшенными физико-механическими показателями.

2. Установлены механизмы направленного регулирования активности минеральной кремнезёмсодержащей добавки, модифицированной двумя методами: «иммобилизации» и «сборки на поверхности».

3. Выявлены закономерности повышения активности цемента и

прочности цементного камня на 21-35 % при введении высокоактивного диатомита, модифицированного соляной кислотой, гидроксидом кальция и пирогенными углеродными частицами.

4. Установлены закономерности структурообразования цементных композитов на основе цемента, модифицированного высокоактивными минеральными добавками в образовании дополнительного количества гидросиликатов кальция при связывании гидроксида кальция добавками.

5. Получены новые экспериментальные данные по увеличению прочностных показателей бетонов на 25-35 % за счет синергетического эффекта при сочетании модифицированного диатомита и пластификатора.

Практическая значимость работы.

1. В диссертации изложены научно-обоснованные технические и технологические решения получения эффективных композитов с применением портландцементов с добавкой модифицированных диатомитов.

2. Разработаны эффективные добавки в цементные композиты и технологические режимы их получения.

3. Разработаны составы бетонов с повышенными физико-механическими свойствами на основе цемента, модифицированного высокоактивной минеральной добавкой.

4. Предложены составы бетонов с пониженным расходом цемента с высокой удельной прочностью.

Достоверность результатов исследований обеспечена использованием действующих государственных стандартов, нормативных документов и поверенного оборудования, применением современных методов исследования (ДТГА, ДТА, электронная абсорбционная и инфракрасная спектроскопия, оптическая и электронная микроскопия), физико-механическими испытаниями и воспроизводимостью результатов при большом объеме экспериментов.

На защиту выносятся:

1. Теоретические предпосылки и практические результаты получения

активных минеральных добавок, введение которых способствует улучшению физико-механических свойств цементных композитов.

2. Результаты исследований процессов гидратации и структурообразования цементной матрицы, модифицированной высокоактивными минеральными добавками.

3. Критерии выбора вида, способа введения и количества высокоактивных минеральных добавок для воздействия на структуру формирующегося цементного камня.

4. Оптимальные рецептуры цементных композиций, модифицированных высокоактивными минеральными добавками и бетонов с их применением.

5. Новые экспериментальные данные об основных физико-механических и технологических характеристиках портландцемента с добавкой модифицированных диатомитов и композитов на их основе.

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационной работы были представлены и доложены на следующих международных и российских конференциях: на международной научно-технической конференции «Актуальные вопросы строительства», 2010 г., 2013 г.; 10 международна научна практична конференция «Бъдещите изследвания», 2014. София. Разработанные материалы экспонированы на XII международной специализированной выставке «Мир биотехнологии 2014» и награждены медалью и дипломом.

Фактический материал и личный вклад автора. Диссертационная работа является комплексным исследованием по разработке активных минеральных добавок, а также физико-механических свойств модифицированных цементных композиционных материалов, цели и задачи которого, как в теоретическом, так и в экспериментальном плане поставлены автором. Работа выполнена в лабораториях кафедр ФГБОУ ВПО «МГУ им. Н.П. Огарёва» «Строительные материалы и технологии» и «Физическая

химия».

Составы цементных композиционных материалов модифицированных высокоактивными минеральными добавками являются авторскими разработками. Исследования с использованием комплекса методов физико-химического анализа выполнены совместно с профессором В.И.Бузулуковым. Автором лично обработаны, проанализированы и обобщены экспериментальные данные и другая научно-техническая информация, полученная в результате проведенных исследований.

Публикации. Результаты исследований, отражающие основные положения диссертационной работы, изложены в 8 научных публикациях, из них 2 – в рецензируемых научных журналах из списка ВАК РФ.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, общих выводов, списка использованной литературы. Общий объем диссертационной работы составляет 176 страниц, который включает 63 рисунка, 25 таблиц и 1 приложение. Список использованной литературы включает 138 наименований российских и зарубежных авторов.

1 МИНЕРАЛЬНЫЕ ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ДИСПЕРСНЫМИ ДОБАВКАМИ И КОМПОЗИЦИОННЫЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ

1.1 Влияние дисперсных минеральных наполнителей и их поверхности на структурообразование бетонов

Физико-механические свойства и поведение цементного бетона в процессе эксплуатации во многом определяются его структурой, которая оценивается количественным соотношением и взаимным расположением составляющих компонентов, а также характером связей между ними [102].

В процессе структурообразования и твердения бетона изменяется не только его прочность, но и такие важные свойства, как пористость, теплопроводность, электропроводность и т.д.

Особенностью структуры бетонов является ярко выраженная гетерогенность с различием в размерах отдельных компонентов, более чем на четыре десятичных порядка. Это позволяет представить бетон как полиструктурный материал, в котором структура нижнего, произвольно выбранного масштабного уровня, является элементом структуры более высокого уровня [105]. В работе [105] выделено два таких уровня, отличающихся механизмами формирования и разрушения структур: микроуровень с характерной структурной неоднородностью «вяжущее – наполнитель» и макроуровень с неоднородностью типа «растворная часть – заполнитель».

Основой для формирования структуры бетона, способной выдержать весь комплекс эксплуатационных воздействий, как на первом этапе ее формирования, так и в дальнейшем, является заполняющий компонент.

Кристаллохимическое строение и свойства минералов, слагающих заполнитель, определяют его поведение в процессах контактообразования и свойства получаемых материалов [65, 129].

В процессе объединения в бетоне цементного камня с заполнителем в общий монолит наблюдается как физическая адгезия, так и химическое взаимодействие между компонентами. Это выражается в том, что на границе раздела кристаллов происходит сращивание веществ, образующихся в процессе твердения вяжущего, с кристаллами минералов в контакте и образование новых веществ в результате химической реакции между вяжущим и минералом [66].

На основании вышесказанного очевидно, что если химически малоактивный заполнитель вызывает различия в структуре контактирующих слоев цементного камня, то кристаллохимические особенности слагающих его минералов наиболее полно проявятся с увеличением их дисперсности [91]. В связи с этим в улучшение физико-механических характеристик бетона свой вклад вносит высокоразвитая поверхность наполнителя, его структура и атомный состав.

Наполнители, по определению [25], представляют собой дисперсные частицы произвольной формы, поверхностной активности, размер которых не создаёт на окружающем матричном материале собственных полей деформаций и напряжений, что позволяет им участвовать в организации структуры вяжущего. За счет большой удельной поверхности наполнители оказывают на бетонную смесь и бетон комплексное воздействие.

Наполнители делятся на активные и инертные. Активные способны в присутствии воды при обычных температурах взаимодействовать с гидроксидом кальция, образуя соединения, обладающие вяжущими свойствами [7]. При введении в бетон они взаимодействуют с $\text{Ca}(\text{OH})_2$, выделяющимся при гидратации портландцемента. Некоторые активные наполнители, например, молотые доменные шлаки, способны к самостоятельному твердению, которое активизируется при добавлении извести.

Комплексное исследование гидратации отдельных клинкерных минералов и портландцементов показало, что измельчённые минералы-

наполнители могут заметно (примерно в 1,5 – 2 раза) ускорить процессы гидратации (увеличение объёма образующихся гидратов и возрастание интенсивности процесса). Подобное действие наполнителей объясняется повышенной поверхностной энергией, которая расходуется на образование термодинамически устойчивого состояния за счёт явлений хемосорбции и последующего образования зародышей кристаллогидратов [84].

Влияние минералов-наполнителей на процессы гидратообразования выражается по-разному, нередко в более быстром образовании гелеобразных продуктов различного состава или в формировании специфичных образований (гидрокарбоалюмината кальция и других).

Практические исследования влияния минеральных добавок на структурообразование цементных бетонов [40] показывают, что использование микронаполнителей позволяет повысить прочность бетона в 1,5 раза при неизменном водоцементном отношении. Это объясняется тем, что наиболее мелкие частицы микронаполнителя, близкие по размеру к коллоидным, располагаясь между зёрнами цемента или вблизи них, образуют новые центры кристаллизации, что ускоряет этот процесс и увеличивает прочность цементного камня и бетона.

Явление повышения прочности бетонов при введении в их состав микронаполнителей авторы работы [28] объясняют образованием мелких зёрен микронаполнителя (коллоидных размеров), являющихся центрами кристаллизации в контактной зоне цемента. Предполагается, что при достаточной концентрации частиц наполнителя в водно-цементной матрице создаются условия для благоприятного соотношения процессов возникновения зародышей кристаллов и их роста, что ведёт к формированию мелкокристаллической структуры цементного камня с пониженным напряжением срастания кристаллов. Первичные конденсационные эпитаксиальные контакты между кристаллами гидратов и зёрнами активных

наполнителей в результате химического взаимодействия переходят в валентные и достигается наиболее прочное срастание.

Инертные наполнители, например кварцевый песок, при обычной температуре не вступают в реакцию с компонентами цемента, однако при определенных условиях эти добавки могут проявлять реакционную способность. В работе [7] отмечено, что наполнители-разбавители цемента могут располагаться в порах между частицами, способствуя повышению прочности. В тоже время ультратонкие наполнители повышают морозостойкость, так как не происходит полной гидратации даже тонкомолотых цементов и в бетоне сохраняется объём непрореагировавших внутренних объёмов цементных зёрен, как гарантия самозалечивания дефектов.

Наполнители-разбавители в этих условиях используются как регуляторы прочности бетона, одновременно способствующие углублению гидратации цемента, позволяющие влиять на структурообразование бетона и в ряде случаев уменьшать опасность возникновения дефектов и трещин.

Как показано в работе [86], при определённом соотношении размеров частиц цемента и наполнителя существует эффект упрочнения вяжущего. В случае использования в качестве наполнителя мелкого кварцевого песка, имеющего энергию взаимодействия меньшую, чем у цемента, оптимальным будет соотношение диаметров частиц наполнителя и цемента приблизительно равное 1:10. Данное соотношение размеров частиц не случайно. Оно объясняется изменением роли наполнителя в механизме структурообразования дисперсной системы в зависимости от соотношения энергий взаимодействия.

В большинстве случаев инертные наполнители используют для регулирования зернового состава и пустотности твердой фазы бетона. Располагаясь вместе с цементом в пустотах заполнителя, они уплотняют структуру бетона, в ряде случаев позволяют уменьшить расход цемента. Как показали исследования [99], в зависимости от поставленных задач и свойств

исходных материалов микронаполнителями целесообразно заменять в плотном бетоне от 20 до 50 процентов цемента.

На свойства минеральных добавок значительное влияние оказывает их зерновой состав, определяющий удельную поверхность. Изменение удельной поверхности минералов-наполнителей оказывает существенное влияние на структурные особенности цементного камня, что проявляется в изменении степени гидратации цемента, кристалличности $\text{Ca}(\text{OH})_2$, макропористой структуре и прочности цементного камня [23]. В работе [24] указывается, что введение правильно подобранного микронаполнителя в бетонную смесь обеспечивает снижение водопотребности получаемого смешанного цемента при сохранении надлежащих реологических и адгезионных свойств цементного теста, при обеспечении заданной прочности цементного камня и бетона и при одновременном уменьшении усадки и ползучести бетона.

Известны примеры использования наполнителей для улучшения других характеристик бетона [10,27,54]. Так, для предотвращения внутренней коррозии бетона [25], вызываемой взаимодействием щелочей цемента с реакционноспособным заполнителем, в его состав вводится активная кремнезёмистая добавка в количестве от 10 до 20 процентов от массы цемента.

По мнению А.В. Ушерова-Маршака [124], дисперсные минеральные добавки (микронаполнители) являются неотъемлемым компонентом современных бетонов, поскольку их использование позволяет снизить содержание клинкерного цемента, повысить плотность, прочность, долговечность и стойкость бетона в агрессивных средах. К числу достигаемых эффектов также относятся связывание $\text{Ca}(\text{OH})_2$, формирование низкоосновных гидросиликатов CSH-фазы, позитивные изменения в соотношениях капиллярных и гелевых микропор, интенсификация ранней гидратации, регулирование температурных и объемных изменений твердеющих композиций.

В работах В.И. Калашникова [44-50], касающихся оценки влияния суперпластификаторов на дисперсные системы минеральных вяжущих и природных техногенных материалов, установлено, что тонкомолотые минеральные порошки, полученные на основе природных материалов, в отличие от цементных систем, в значительно большей степени подвержены разжижающему влиянию суперпластификаторов. Это объясняется тем, что минеральные порошки являются инертными по отношению к воде, не проявляют гидравлической активности и, следовательно, не связывают определенное количество воды в гидраты.

Таким образом, введение тонкодисперсных минеральных наполнителей, инертных по отношению к воде в минеральные вяжущие, позволит обеспечить создание необходимых реологических условий для получения высокотехнологичных и удобоукладываемых смесей и формирования плотно упакованной структуры твердения. Высокая плотность структуры может быть достигнута за счёт введения в систему 2÷3 фракций минеральных микронаполнителей, близких друг к другу по кристаллохимическому строению. Наиболее целесообразным в этом случае является использование микронаполнителей, параметры кристаллических ячеек которых соизмеримы с аналогичными параметрами гидратных фаз цементных систем.

Применение в минеральных системах дисперсных и ультрадисперсных минеральных наполнителей со структурными особенностями близкими к минералам композита является целесообразным не только вследствие проявления многими из них химической активности, но и вследствие возможности встраивания их молекул в структуры кристаллогидратных фаз в процессе гидратации, а также вследствие воздействия на структуру воды при малых ионных радиусах химических элементов вводимых добавок.

Из сказанного выше, можно заключить, что наполнитель, как и заполнитель, вяжущее, жидкая фаза (вода затворения), является «равноправным участником» процесса структурообразования цементного

бетона. При этом вклад наполнителя в формирование зон контакта оценивается химическим и минералогическим составом, дисперсностью и другими свойствами.

1.2 Применение нанодисперсных систем для модифицирования вяжущих.

Очередным шагом дальнейшего совершенствования строительных материалов композиционного типа является использование эффективных добавок полифункционального действия, размер которых составляет от 10 нм до 100 мкм [5]. В связи с этим одним из перспективных направлений улучшения качества бетона является реализация в их производстве нанотехнологий.

В настоящее время, когда идет становление наноконцепции в технологии строительных материалов, принципиально важным и актуальным является системное определение и обсуждение главных направлений исследований и разработок, способных обеспечить достижение промышленно значимых эффектов. При анализе приложений нанохимии в технологии строительных материалов первым является вопрос интерпретации феноменов структурообразования твердофазных систем, определяемых присутствием, вероятным и возможным участием наноразмерных частиц и их ансамблей [128].

Выделяют следующие нанотехнологические направления, отражающие возможности использования особых свойств наноразмерных частиц как структурных элементов синтезируемых и конструируемых твердофазных строительных материалов, которые в этой связи могут квалифицироваться следующим образом [128]:

- класс материалов, практически в целом состоящих из наномасштабных структурных элементов (наноструктурные материалы);
- класс материалов, включающих наноструктурные элементы, в качестве части своей структуры (назовем их материалами с включенными

наномасштабными элементами);

Для первого класса, то есть для наноструктурных материалов, выделим направление обеспечения твердофазового состояния материала синтезом образующих весь объем материала наноразмерных структурных его составляющих. Основными методами получения материалов с частицами нанодисперсного размера являются [89]:

- диспергирование твердой фазы при помеле в струйных и вибрационных мельницах и распыление в пульверизаторах или на быстровращающихся дисках золь или растворов солей;

- плазмохимический способ в процессе испарения и конденсации различных веществ;

- электродуговой способ, сопровождающийся испарением и конденсацией веществ;

- испарение и конденсация с участием химических реакций при гидролизе и окислении летучих хлоридов (SiCl_4), термическое разложение углеводородов и окисление металлов в газовых средах с образованием оксидного дыма;

- осаждение либо соосаждение золь, растворов солей растворами гидроксидов;

- термическое разложение солей;

- электрический взрыв металлов и проводников [89].

В естественных условиях существование веществ в нанодисперсном состоянии весьма проблематично из-за их термодинамической нестабильности. Тем не менее, породы осадочного происхождения (глины, мел, диатомиты) содержат вещества, способные образовывать с водой нанодисперсные системы при переходе конденсационных структур в коагуляционные [77].

Существенным недостатком искусственных методов получения нанодисперсных материалов является их весьма малая производительность, и поэтому широкое использование нанопорошков в строительных технологиях

достаточно проблематично. Исключения составляют технологии, в которых нанодисперсные материалы образуются в качестве побочного продукта. Примером является микрокремнезем, образующийся при получении феросилиция в электродуговых печах.

Для второго класса материалов, а именно для материалов с включенными наноразмерными структурными элементами, можно говорить о нанотехнологическом решении, предусматривающем предварительное специальное выращивание наноразмерных частиц с целью введения их в многокомпонентные смеси получаемых композиционных материалов [128].

С помощью приема введения наноразмерных частиц реализуются эффекты управления структурообразованием, связанные с проявлением наноразмерными частицами роли зародышей структурообразования, подложки для кристаллизации, центров зонирования новообразований в матричной субстанции материала, наноармирующего элемента матрицы. Во всех случаях существенным моментом является понижение энергетического порога активации синтеза систем твердения и ускорение твердения; другим важным моментом оказывается пространственно-геометрическая модификация структуры, заключающаяся, как отмечалось, в её зонировании и соответствующем влиянии на характеристики однородности-неоднородности и механические характеристики материала; наконец, следует иметь в виду и эффекты армирования [128].

Примером практической реализации данного направления в технологии строительных материалов с включенными наномасштабными структурными элементами являются работы Ю.М. Баженова с коллегами [61], П.Г. Комохова [55], Ю.В. Пухаренко и др. [101], в которых показаны положительно значимые эффекты введения различных наноразмерных частиц. С определенным основанием к этому направлению могут быть отнесены и работы В.Г. Батракова, С.С. Каприелова, А.В. Шейнфельда, связанные с модифицированием структуры цементного камня введением в составы сырьевых смесей микрокремнезема, отдельные фракции частиц

которого попадают в границы наноинтервала. По данным [63], использование нанодисперсного кремнезема с размером зерен от 1 до 10 нм, особенно в сочетании с микрокремнеземом, позволяет в условиях применения добавок суперпластификатора существенно ускорять гидратацию и твердение цемента, обеспечивать к возрасту 14 сут. прочность 115-120 МПа, повышая эффективность работы цемента по показателю удельной прочности от 0,05 до 0,13 МПа/кг цемента, то есть практически в 2,5 раза.

Существует мнение, что на данном этапе развития строительного материаловедения более перспективным является дезинтеграция специально подготовленных с помощью геологических процессов определенных пород или минералов до наноразмерного уровня и оптимизация процессов структурообразования матрицы путем смешивания портландцемента и нанодисперсных материалов, т.е. раздельная технология производства композиционных вяжущих. Установлено, что введение нанодисперсного модификатора позволяет на 35÷45 % повысить активность вяжущего при экономии до 45% клинкерной составляющей. Характерной чертой структуры цементного камня с оптимальным содержанием нанодисперсного модификатора является существенно меньшее количество портландита, алита, капиллярных пор и микротрещин, увеличивается количество мелких кристаллогидратов [74, 75].

Один из самых важных операционных переходов в технологии нанобетонов – это направленное использование процесса самоформирования цементного камня (в цементных бетонах), запускаемого специально вводимыми в состав бетона наночастицами-наноинициаторами [36]. Добавки такого рода должны содержать определенные соединения, инициирующие формирование цементного камня с особой морфологией, либо обладать устойчивой анизотропией электрофизических свойств, также вызывающей направленное развитие цементного камня при созревании бетона.

Метод усиления композитов введением углеродной фибры, модифицированной углеродными нановолокнами, защищенный патентом США [92] может служить примером активных работ, проводимых в области нанобетонов за рубежом.

Известны составы на основе минеральных вяжущих, таких как цемент, известь, гипс или их смеси, дополнительно содержащие углеродные кластеры фуллероидного типа с числом атомов углерода 36 и более при следующем соотношении компонентов в композиции (мас. %): минеральное вяжущее 33÷77; углеродные кластеры фуллероидного типа 0,0001÷2,0; вода - остальное. В качестве углеродных кластеров фуллероидного типа композиция может содержать полидисперсные углеродные нанотрубки, полиэдральные многослойные углеродные наноструктуры с межслоевым расстоянием 0,34÷0,36 нм и размером частиц 60÷200 нм [67]. Введение таких добавок позволяет улучшить прочностные показатели материалов на основе минеральных вяжущих.

Разработаны добавки [133, 134] в виде углеродных нанотрубок, используемые в качестве высокопрочной нанодисперсной арматуры в композиционных кристаллогидратных материалах для улучшения физико-механических свойств цементных безавтоклавных пенобетонов. Добавка представляет собой продукт с плотностью 0,086 г/см³, содержащий углеродные нанотрубки диаметром 40÷60 нм, заполненных медью. При приготовлении пенобетона используется традиционная технология с применением технической пены. Добавка плохо смачивается водой, поэтому перед введением в состав смеси обрабатывается раствором поверхностно-активного вещества на основе солей лигносульфонатов.

Некоторые исследователи рассматривают фуллероиды [95], как потенциальный инструмент для модификации межфазных границ в самых различных конденсированных средах, причем при относительно малых количествах самих наномодификаторов, что и подтверждается на практике. Экспериментально подтверждена сильнейшая когезия фуллероидов в

суспензиях, когда для разделения агломератов объединяющих группы фуллероидных кластеров требуется длительное и интенсивное внешнее воздействие (ультразвуковая обработка) [36].

При затворении цементно-песчаной смеси коллоидной системой вода - углеродные нанотрубки и (или) астралены возникают возможности управления структурой цементного камня [94].

Фуллероидные наночастицы, располагаясь на поверхностях фрагментов наполнителя в поляризованном состоянии, направленно воздействуют на процесс гидратации минеральных вяжущих, формируя при этом фибриллярные микроструктуры уже микронного порядка. При оптимальной концентрации фуллероидов в водном коллоиде, для низкомарочных строительных бетонов с заполнителем фракции 5÷10 мм увеличение прочности на сжатие (определяемой по ГОСТ 10180) составило 12÷16 % относительно контрольных серий. Связано это упрочнение исключительно со структурными изменениями цементного камня. Доказательством этого положения служит тот факт, что для бетонов на более крупном заполнителе (щебень фракции 20÷40 мм) достигаемое упрочнение не превышает 5 % (при доверительной вероятности 0,98). При этом для низкомарочных мелкозернистых бетонов в которых прочность определяется не параметрами заполнителя, а, в основном, свойствами цементного камня, упрочнение может быть двукратным, а для высокомарочных составляет 20÷30 % от исходной прочности [17].

Значения концентраций фуллероидов, необходимых для достижения описываемого эффекта, лежат в диапазоне $10^{-3}+10^{-4}$ % от массы [96].

Известны работы, в которых отмечается, что обеспечение межфазного взаимодействия между композитом и модификатором возможно в результате смачивания поверхности углеродных нанотубуленов растворами кислот, органическими растворителями, а также покрытия функциональными группами оксидов [39], фторированием поверхности углеродных нанотрубок

[85], химической модификации гелем оксида кремния [113], изменением химического состава поверхности нанотрубок [41].

Возможно стимулирование структурообразования углеродными нанотрубуленами твердеющих минеральных паст. При этом ожидается образование линейных новообразований волокнистой структуры, формирование которых возможно как по поверхности нанотрубок, так и внутри нанотрубуленов по аналогии с результатами исследований, приведенных в [60]. Возможен вариант использования нанотрубуленов в качестве подложек при росте волокнистых кристаллогидратов. Решение данной проблемы с использованием высокодисперсной арматуры из полимерных волокон не позволяет обеспечить создание волокнистой структуры новообразований, кроме того, диаметр полимерной дисперсной арматуры на 2 порядка больше диаметра углеродных нанотрубуленов, соответственно значительно ниже их прочность.

Образование волокнистых структур в твердеющей минеральной пасте позволит создавать дисперсное армирование в процессе формирования структуры композитных материалов, что приведет к созданию анизотропных искусственных каменных материалов с прогнозируемыми физико-механическими показателями и долговечностью.

При реализации нанотехнологий носителем нанообъектов должна являться среда, образующая в композите непрерывную фазу. Такими средами в композиционных материалах являются жидкая или дисперсная фазы. Для получения стабильных коллоидных растворов наночастиц требуется применение различных ПАВ (особенно при использовании фуллеренов и нанотрубок, которые плохо смачиваются водой). Очевидно, что такие вспомогательные вещества при введении в композит должны свободно удаляться с поверхности нанообъекта для реализации его потенциальных возможностей. Носитель нанообъектов (наночастиц как вводимых извне, так и синтезируемых в объеме композита) должен образовывать в композите

(постоянно или временно) непрерывную фазу. Этот принцип предопределяет, что создание наноструктур целесообразно проводить на границах раздела фаз. При этом должна формироваться термодинамически устойчивая граница раздела фаз.

При модификации нанодобавками минеральных вяжущих должны соблюдаться следующие условия:

- количество добавки-модификатора наноразмерного уровня должно обеспечить ее равномерное распределение по объёму материала;
- вспомогательные вещества, применяемые для распределения нанообъектов в объёме композита, должны удаляться с их поверхности основной фазой композита.

Применение частиц наноразмерного уровня в качестве тонкодисперсного наполнителя бетонов является проблемным, т.к. добиться равномерного распределения по объёму бетона наночастиц чрезвычайно сложно.

При создании бетонов с применением нанотехнологий следует учитывать два принципиально возможных варианта модифицирования структуры минеральных вяжущих наноразмерными частицами: в первом – предварительно синтезируются наноразмерные частицы задаваемых субстанций и размеров и затем вводятся в сырьевую смесь; во втором – в твердеющей системе целенаправленно выращиваются необходимые для модифицирования структуры наноразмерные частицы [61, 62]. В первом случае предварительного синтеза наноразмерных частиц, например, в виде порошка, до их введения в смесь требуется сначала получить устойчивую слабоконцентрированную водную суспензию (возможно с применением ПАВ), а затем уже эту суспензию можно вводить в бетонную смесь при тщательном перемешивании. Такой путь является технологически сложным и требует дополнительного технологического передела [63]. Во втором случае проблем с распределением и введением наночастиц в бетоне не

возникает.

Изложенное выше показывает, что применение ультра- и нанодисперсных добавок в технологии бетонов является перспективным при получении составов на основе минеральных вяжущих с улучшенными физико-механическими свойствами.

1.3 Использование модифицированных наполнителей для повышения качества бетонов и других цементных композитов.

Для улучшения физико-механических и эксплуатационных свойств композиционных материалов применяют различные методы предварительной обработки (активации) их составляющих компонентов [131]. По способу воздействия на отдельные компоненты приготовленных смесей известные методы активации можно разделить на следующие группы: химические (введение добавок – активизаторов, регулирующих сроки схватывания, модифицирующих и т.д.); механические (непосредственное воздействие на вяжущее – повышение тонкости помола); смешанное (механохимическое); введение активных компонентов различной природы (добавок-затравок, активных минеральных добавок, армирующих добавок); активация воды затворения.

В работе [104], посвященной исследованию активации наполнителей, отмечено увеличение поверхностной энергии наполнителей после механической обработки минеральных материалов, что позволяет создавать достаточно прочные контакты в системе связующее – наполнитель. Использование в составе активированных таким образом наполнителей при их содержании в количестве 5-25 % от массы вяжущего существенно улучшает свойства композиционных строительных материалов.

Для химической обработки поверхности минеральных материалов применяют различные вещества [64, 12, 117, 106]. Например, в работе [83] показано: при обработке гранитного щебня и кварцевого песка

разбавленными растворами кислых неорганических солей наблюдалось активирующее действие растворов этих солей на заполнитель, что проявилось в упрочнении контактной зоны и увеличении прочности бетона.

На возможность применения поверхностно-активных веществ для адсорбционного модифицирования свежееобразованных поверхностей наполнителей указывают Н.Н. Бокачева и В.А. Кузнецов [12]. При этом необходимо отметить, что при сравнительно одинаковой величине общей адсорбции, величина хемосорбции на свежееобразованной поверхности в 2,5 раза больше, чем на «состаренной» в течение 8 суток поверхности того же порошка.

В работе [67] авторами предложено модифицировать микронаполнитель малыми дозами органических веществ, достаточных лишь для покрытия некоторых участков поверхности твердой фазы. В отличие от простого введения добавок в бетонные смеси этот метод позволяет ускорить гидратацию цемента в растворах и получить более плотный и однородный камень, вследствие чего повышается коррозионная стойкость композиционного материала.

На современном уровне исследований механохимических явлений наиболее действенным способом активации является сочетание механического разрушения с физико-химическим действием среды [97]. Это связано в первую очередь с тем, что полученные при механической обработке наполнители склонны к быстрому дезактивированию на воздухе в результате высокой адсорбционной способности и взаимной компенсации образующихся в процессе измельчения зарядов. В связи с этим механохимическая активация наполнителя эффективна при создании на их зернах первичного контактного слоя структурированного связующего непосредственно в процессе измельчения [104]. Однако, при определении возможности изменения химии поверхности твёрдых тел в процессе активации, зачастую определяющими являются коллоидно-химические свойства минеральных частиц: электрокинетический потенциал, ёмкость

обмена, концентрация и тип поверхностных активных центров, важнейшими из которых являются гидроксильные группы кислотного $\equiv \text{Si-OH}$ и основного $= \text{Al-OH}$ характера [98].

Авторами [2] были проведены исследования кислотно-основных свойств поверхности частиц песка в процессе его обезвоживания и повторного обводнения, результаты которых показали, что частичная дегидратация песка нагреванием при 353 К приводит к увеличению реакционной способности поверхности, при этом возрастает концентрация слабоосновных и слабокислотных центров. Дегидратация при 773 К привела к полному раскрытию природы поверхности их частиц: наряду со слабоосновными и слабокислыми центрами выявляются сильнокислотные и сильноосновные центры. В процессе регидратации удалось выяснить, что слабокислотные и слабоосновные центры поверхности увеличиваются, кислотные и основные центры со средней силой трансформируются в слабокислотные и слабоосновные; сильнокислотные и сильноосновные центры при этом исчезают.

Существуют и другие методы физической активации минеральных материалов [1, 42, 19, 131, 18, 37, 38]. В работе [19], посвященной исследованию влияния радиоволн на сцепление битума с каменными материалами, отмечалось благоприятное действие волн СВЧ-диапазона при нагревании минеральных материалов на их адгезию к битуму.

Известно влияние ультрафиолетового облучения на свойства поверхности минеральных материалов, при котором увеличивается активность заполнителя и снижается его влагопоглощение [130].

Производят также активацию минеральных добавок для цементобетона, которые позволяют регулировать физико-химические свойства цементного камня. Например, для повышения прочности бетона глинистые минералы и цеолит подвергают термообработке, в результате чего повышается их ионизирующая способность, влияющая на увеличение гидравлической активности портландцемента [42].

На возможность электроимпульсной активации минеральных материалов указывают В.И. Верещагин, В.Н. Сафронов и другие [18]. По результатам их исследований было установлено, что активация поверхности материала импульсным зарядом позволяет повысить адсорбционную активность заполнителя в 1,5 – 2,5 раза по сравнению с кварцем механического измельчения.

В работах [37,38] предложено использовать гамма-облучение и ультравысокочастотное облучение для обработки различных адсорбентов, таких как эрионит, бентонит, цеолит, силикагель, способствующих увеличению их адсорбционной способности.

Таким образом показано, что активные центры адсорбции на поверхности минеральных материалов, представленные дефектами структуры кристаллов, будут обуславливать их реакционную способность и участвовать во взаимодействии с вяжущим. Поэтому обработка минеральных материалов должна повлиять на концентрацию их активных адсорбционных центров.

1.4 Химическое модифицирование природных кремнеземсодержащих веществ.

Как было уже сказано выше, улучшение свойств цементных композиционных материалов достигается путем применения при их изготовлении минеральных добавок. Среди различных минеральных добавок, используемых в цементных композитах одним из наиболее распространенных является диатомит. Это осадочная горная порода, состоящая преимущественно из микроскопических кремнистых раковин одноклеточных диатомовых водорослей; обычно рыхлая или слабо сцементированная светло-серого или желтоватого цвета. Средняя плотность диатомитов в сухом состоянии колеблется в пределах 150-600 кг/м³ [21,100]. Диатомиты в природном состоянии обладают способностью к адсорбции,

плохой теплопроводностью, тугоплавкостью и кислотостойкостью, а также большой пористостью, достигающей 80-85%. Пористость мелкая, равномерно распределенная, преимущественно замкнутая [30]. Основной компонент диатомитов – гидраты кремнезема – опалы $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, в качестве примеси содержат глиноземистые вещества, карбонаты и сульфаты натрия, кальция и магния, а иногда и примеси органических веществ. Средний химический состав диатомитов: 1-10% Al_2O_3 ; 78-94% SiO_2 ; 0,3-4% Fe_2O_3 ; 0,6-1,5% CaO ; 0,1-1,5% MgO , потери после прокаливания (химически сорбированная вода) – 5-10% [21, 115].

Наиболее крупной компанией на рынке диатомитов является World Minerals. На месторождениях компании, расположенных в Испании, Исландии, США, Франции, Китае и ряде других стран, добывается около 65 % мирового потребления диатомитов. В России крупные месторождения диатомитов расположены в Ульяновской области (Инзенское), Пензенской области, а также на Урале и в Сибири [30].

Ниже рассмотрены технологии модифицирования диатомитов и других кремнеземсодержащих веществ.

Поверхность с желаемой организацией атомно-молекулярной структуры обычно получают путём реакций химического модифицирования, при этом необходимы знания о свойствах и строении модифицируемой поверхности.

Успехи в экспериментальном (в основном методами колебательной спектроскопии) и теоретическом (методами квантовой химии, молекулярной механики и динамики) исследованиях кремнезёмов позволили в последнее время значительно углубить и развить представления о структуре кремнезёмов, и, в частности, поверхностного слоя частиц кремнеземсодержащих минералов.

Среди экспериментальных методов исследования поверхностных

структур наибольшую распространенность получила ИК-спектроскопия. В последнее время исследование колебательных спектров поверхностных соединений всё чаще дополняется методами химического анализа [76].

Диоксид кремния SiO_2 в составе кремнеземсодержащих минералов существует в кристаллическом и аморфном состоянии. Кристаллические формы SiO_2 в основном состоят из одинаковых структурных элементов – тетраэдров SiO_4 , которые расположены в его трёхмерной структуре упорядоченным образом (образуют сетки параллельных плоскостей). Кристаллические формы кремнезёма имеют неразвитую поверхность, поэтому при модифицировании значение имеют породы, основной частью которых является аморфный кремнезём.

Структура аморфного кремнезёма также представляет собой совокупность тетраэдров SiO_4 , но в пространстве они ориентированы случайным образом [3].

Активность диатомита как минеральной добавки в цементы обусловлена содержанием диоксида кремния в нём в основном в аморфном состоянии (40-100 % от общего количества SiO_2) [78, 127].

Основное значение для дальнейшего модифицирования кремнезёма имеют, конечно, реакционноспособные силанольные группы ($\equiv\text{SiOH}$) на поверхности кремнезёма, а не в его структуре. Силанольные группы довольно активны и сравнительно легко реагируют с различными органическими и минеральными веществами, так как протон силанольной группы имеет слабокислый характер и способен вступать в реакции обмена.

Кроме силанольных групп поверхность кремнезёма содержит и гидрофобные, менее реакционноспособные силоксановые группировки Si-O-Si . Существуют различные классификации поверхностных групп кремнеземов, например, В. И. Лыгин выделяет: свободные терминальные (а), свободные геминальные (б), связанные взаимной водородной связью

терминальные или геминальные силанольные группы (в) и силоксановые группы (г) [76]. Кроме этого, поверхность кремнезема обычно покрыта полимолекулярным слоем физически сорбированной воды, которая почти всегда препятствует модифицированию (рис. 1.1). Поскольку содержание воды в диатомите не является постоянным, то стандартной процедурой, предшествующей модифицированию, является удаление физически сорбированной воды посредством нагревания [78].

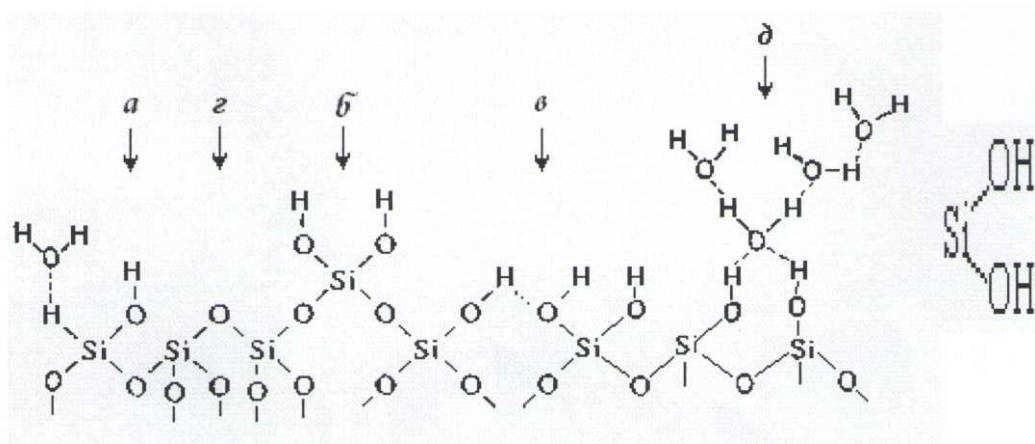


Рис. 1.1 – Модель поверхности кремнезема: а – терминальные, б – геминальные, в – связанные водородной связью силанольные группы, г – силоксановые группы, д – физически сорбированная вода

Известно, что если влажный кремнезем (т.е. содержащий как хемосорбированную, так и физически сорбированную воду), нагревать при атмосферном давлении, постепенно повышая температуру, то не обнаруживается никаких особых точек на кривой зависимости потери веса от длительности нагревания. Это значит, что нельзя точно определить температуру, при которой удаляется вся физически сорбированная вода, но при этом не разрушаются силанольные группы поверхности. Однако, согласно большинству источников, полное удаление физически сорбированной воды с сохранением ОН-групп поверхности достигается при

длительном высушивании на воздухе при 120°C. Проблеме разделения этих двух типов воды на поверхности кремнезема уделяют внимание довольно давно, и особенно полезным в этом отношении оказался метод ИК-спектроскопии. Исследования показали, что поверхностные силанольные группы поглощают в четко различающихся областях ИК-спектра: около 3750 см⁻¹, 3650 см⁻¹, 3500 см⁻¹ и 1640 см⁻¹. Если образец содержит физически сорбированную воду, то в спектре появляется очень широкая полоса при 3400 см⁻¹ с одновременным возрастанием интенсивности полосы 1640 см⁻¹. Необходимо отметить, что в настоящее время нет единого мнения по поводу однозначного отнесения полос поглощения на ИК-спектрах кремнеземов. Так, полосу поглощения 1640 см⁻¹ связывают также с поверхностными группировками, в состав которых входят парные гидроксильные группы [112].

Для получения химически модифицированных кремнеземов используют широкий арсенал методов неорганической, органической и элементарноорганической химии. В настоящее время на поверхности кремнеземной матрицы можно закрепить практически любую функциональную группу или любое их сочетание.

Методы модифицирования твердых веществ, в целом, и кремнеземов, в частности, делятся на две группы: «иммобилизация» и «сборка на поверхности». Первый из них заключается в получении целевого продукта путем ковалентного закрепления на поверхности носителя, заранее синтезированного модификатора. Основное достоинство метода – простота и возможность создания на поверхности значительной концентрации нанесенного вещества. Главное ограничение состоит в том, что во многих случаях синтез требуемых модификаторов сложен, а иногда и невозможен.

Метод сборки на поверхности заключается в том, что относительно простые химические соединения, привитые тем или иным способом к поверхности, подвергают дальнейшим последовательным превращениям. Этот метод позволяет получить широкий набор химически

модифицированных кремнезёмов, однако, вследствие неполноты протекания реакций количество привитых групп заданного типа обычно ниже, чем при иммобилизации [78].

Перспективным является модифицирование кремнезёмсодержащих минералов органическими и кремнийорганическими веществами, полимерами.

Хемосорбция органических молекул поверхностью кремнезёма возможна согласно [72, 112] по различным механизмам:

- осуществляется процесс нуклеофильного замещения групп $-OH$ у атома кремния (S_{Ni}),
- осуществляется процесс электрофильного замещения протона в группах $=SiOH$ (S_{Ei}),
- происходит непосредственное присоединение молекул по силоксановым связям ($Ad_{N.E}$).

Полученные органо кремнезёмы классифицируются чаще всего по группам, приведенным в табл. 1.1 [112].

Таблица 1.1

Классификация органо кремнезёмов по группам

Органо кремнезём	Химически закреплённая группа
1	2
N – органо кремнезём	Амино-, нитро-, нитрил-, диазо-, нитрозо-, привитые гетероциклические азотсодержащие соединения
O – органо кремнезём	Алкокси-, эпокси-, перокси-, кетонная, дикетонная, карбоксильная, альдегидная, спиртовая
S – органо кремнезём	Сульфо-, меркапто- и дисульфидная группы.
P – органо кремнезём	Фосфиновая группа
Органо кремнезём с алкильными и ненасыщенными группами	$-C_nH_{2n+1}$, $-C\equiv C-$

Практически все виды органокремнезёмов находят широкое применение в качестве адсорбентов, ионообменников, активных наполнителей полимеров, загустителей дисперсионных сред и т. д.

Однако процесс получения органокремнезёмов значительно осложнен стерическими препятствиями и диффузными ограничениями, особенно для крупных органических молекул. В то же время из сферы реакции необходимо постоянно удалять воду, иначе преобладать начинает обратная реакция гидролиза связей Si-R [3, 78, 120]. К недостаткам органокремнезёмов, получаемых вышеуказанными методами, относится их неустойчивость во влажных средах.

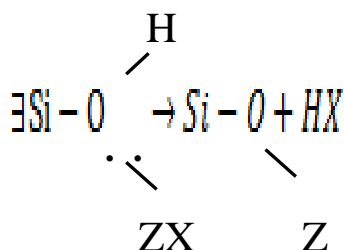
Более устойчивыми к процессам гидролиза являются продукты, полученные при модифицировании кремнезёмсодержащего минерала кремнийорганическими соединениями.

Для химического модифицирования используют лишь такие кремнийорганические соединения, которые при взаимодействии с кремнезёмом образуют термически и гидролитически устойчивую систему связей Si-O-Si-C. Этим условиям отвечают кремнийорганические соединения общей формулы



Радикалы R в модификаторе могут различаться между собой и в зависимости от группы X содержать ту или иную функциональную группу.

Модифицирование кремнезёмов кремнийорганическими соединениями относится к реакциям электрофильного замещения:



Модифицирование кремнезёмов силанами осуществляют как из растворов, так и из газовой фазы. Последний способ обычно применяют для веществ, обладающих невысокой температурой кипения.

Наиболее полно к настоящему времени изучены процессы модифицирования метилхлорсиланами [2, 18].

Модифицирование кремнеземсодержащих минералов полимерами – большая самостоятельная область исследований, в которой используются как рассмотренные выше синтетические методы, так и свои специфические способы модифицирования, связанные с процессами полимеризации и поликонденсации мономеров в поверхностном слое матрицы [18]. При адсорбции полимеров действуют те же самые основные силы, которые определяют адсорбционный процесс в случае более простых молекул. Основное различие заключается в большем числе точек присоединения какой-либо выбранной полимерной молекулы с поверхностью [20]. Главная сфера использования таких кремнезёмов – наполнение полимерных материалов.

Обработка поверхности кремнеземсодержащих материалов различными неорганическими соединениями позволяет существенно повысить реакционную способность, термическую и гидролитическую устойчивость кремнезёмов. Так при модифицировании поверхности кремнезёмов оксидами металлов используют следующие способы:

1) Взаимодействие кремнезёма с галогенидами бора, фосфора, алюминия, титана, олова, германия, циркония и других элементов в безводной среде при температуре 200-800°C [78, 3, 90].

2) Пропитывание кремнезёма растворами нитратов и галогенидов металлов и последующим высушиванием при комнатной температуре и прокаливанием при 400-600°C не менее 6 часов [90, 29].

3) Обработка кремнезёма алкоксидами металлов (например, тетрабутоксидом циркония) – включает в себя механическое перемешивание кремнезёма с раствором алкоксида металла при комнатной температуре с последующим прокаливанием продукта при 200-250°C [90].

Вышеуказанные способы модифицирования кремнезёмов были использованы в работе [29] на примере получения алюмосиликатных

катализаторов.

В работе [3] показано, что катионы поливалентных металлов адсорбируются на кремнеземной матрице, когда значение рН возрастает на 1-2 единицы выше, чем величина рН, при которой осаждается гидроксид соответствующего металла – кремнеземная поверхность становится ионизированной и на ней образуется отрицательный заряд. Одиночные катионы, подобные таким, как UO_2^{2+} , U^{4+} , Pu^{4+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Ca^{2+} адсорбируются при удалении с поверхности одного иона H^+ в расчете на один ион металла. Таким образом, поверхность $SiOH$ после адсорбции на ней катионов поливалентных металлов приобретает положительный заряд.

Достаточно распространенным способом активации кремнеземной поверхности, который следует рассмотреть подробно, является щелочная активация кремнезёмов путем их известкования [78, 79].

Авторы работы [29] рассматривали взаимодействие $Ca(OH)_2$ с кремнеземсодержащими компонентами как хемосорбцию – реакцию гидроксида кальция с поверхностными OH -группами кремнезема, представляющую собой взаимодействие слабой кислоты (константа диссоциации $10^{-9,8}$) с сильным основанием. В процессе адсорбции ионов Ca^{2+} на кремнеземной поверхности каждый ион кальция, как и упоминалось выше, может замещать только один ион H^+ : $\equiv SiOH + Ca^{2+} \rightarrow \equiv SiOCa^+ + H^+$.

Наиболее обширно особенности известковой обработки кремнеземсодержащих минералов с целью получения эффективных адсорбентов изучались в работах А. Г. Манукяна и Г. Г. Мартиросяна [79, 43, 82, 4, 5].

Объектами исследования являлись типичные представители диатомовых пород с содержанием кремнезема от 70 до 88,26% и примесных минералов от 2,75 до 18,5.

Исследования диатомитов различных месторождений показали, что оптимальными условиями известковой обработки является массовое соотношение ж : т = (5-7) : 1, температура 95°C, продолжительность 6 часов,

молярное соотношение $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ в исходной смеси 0,3-0,4, при которых обработанные диатомиты приобретают максимальную удельную поверхность, независимо от содержания примесных минералов. Установлено, что известковая обработка диатомитов в этих условиях приводит к разрушению их первичной структуры и образованию гидрометасиликатов кальция $x\text{CaO} \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, в литературе обозначаемых С-S-H [79, 81]. Это частично закристаллизованные бесцветные гидросиликаты кальция с переменным отношением $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ меньшим 1,5 и переменным количеством воды. Варианты состава: $(0,8 - 1,5)\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot (0,5 - 2,5)\text{H}_2\text{O}$ [120].

Исходные компоненты взаимодействуют до молярного отношения $\text{CaO} : \text{SiO}_2 < 0,69$ (для исходного диатомита, содержащего 70 % SiO_2), а при его увеличении в осадке остается непрореагировавший гидроксид кальция, который затем взаимодействует с глинистыми минералами с образованием гидроалюмосиликатов кальция [79].

Реакция гидроксида кальция и кремнезема с целью получения активного наполнителя полимерных материалов также была рассмотрена в работе [80]. О. П. Мчедловым-Петросяном изучен процесс формирования гидросиликатов кальция при температуре от 80 до 250°C. При исследовании кинетики реакции установлено, что скорость ее возрастает при увеличении содержания кремнезема в исходной смеси минералов, степени их дисперсности, количества воды в суспензии и при перемешивании реакционной массы в процессе обработки.

Фазовый состав новообразований зависит от температуры и продолжительности гидротермальной обработки. К концу реакции между гидроксидом кальция и диатомитом продукт состоит из скрытокристаллических форм гидросиликатов С-S-H (I) и С-S-H (II). Вторая из них отличается от первой соотношением $\text{CaO} : \text{SiO}_2$, большим 1,5 (от 1,5 до 2).

Как следует из вышеприведенного литературного обзора, процессы

модифицирования диатомита с целью получения эффективных адсорбентов и катализаторов довольно хорошо изучены. В то же время работ, посвященных изучению путей модифицирования диатомитов и других кремнеземсодержащих веществ для последующего использования их в строительстве к настоящему времени немного [22, 100]. Есть лишь несколько работ, в которых рассматривается возможность применения диатомита в сухих строительных смесях. Показано, что при оптимальном количестве модифицированного диатомита (10 масс. % от массы портландцемента) возможно получение составов сухих строительных смесей с более высокими прочностными характеристиками, низкими усадочными деформациями, высокой морозостойкостью и стойкостью к различным видам коррозии [100].

1.5 Выводы по 1 главе

Проведенный литературный обзор по применению добавок для модификации минеральных вяжущих показал следующее:

1. Физико-механические свойства строительных композитов на основе минеральных вяжущих определяются, прежде всего, их структурой. В ряде случаев в состав минеральных вяжущих дополнительно вводят дисперсные вещества, часто инертные по отношению к жидкой фазе. Эти добавки улучшают структуру композита, в результате чего повышаются физико-механические свойства композитов на минеральных вяжущих.

2. Исходя из приведенных воззрений на взаимосвязь между физико-механическими свойствами и структурой строительных композитов, перспективным является направленное регулирование структуры цементных композитов за счет введения высокоактивной минеральной добавки.

3. Перспективным сырьем для получения высокоактивной минеральной добавки является диатомит. Данный минеральный материал широко доступен, не требует большой предварительной подготовки, хорошо модифицируется.

2 ХАРАКТЕРИСТИКА ИССЛЕДУЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Характеристика материалов, принятых для исследований.

Для проведения экспериментальных исследований использовались серийно выпускаемые ОАО «Мордовцемент» (п. Комсомольский, Республика Мордовия) бездобавочный цемент марки 500 и портландцемент ПЦ 400, удовлетворяющие требованиям ГОСТ 310.1-76 ÷ГОСТ 310.3-76, ГОСТ 310.4-81.

Таблица 2.1

Минералогический состав цементов в % по массе

Марка цемента	C ₃ S	C ₂ S	C ₂ A	C ₄ AF	CaSO *2H ₂ O	CaSO ₄ *0,5H ₂ O	Сумма	Добавк и, %
М 400	56	16	5,0	11,0	1,2	2,6	91,8	10,5
М 500	63	15,5	6,5	14,7	2,0	0,8	99,7	-

Таблица 2.2

Химический состав цемента в % по массе

Марка цемента	П.п.п	H ₂ O	SiO ₂	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SO ₃	Сумма
ПЦ 400	1,26	0,46	27,4	60,7	1,21	5,23	2,10	1,74	99,15
М 500	1,10	0,44	23,8	63,5	1,33	4,21	3,81	1,32	99,52

Использованные в работе мелкий (Вольский песок) и крупный (щебень) заполнитель соответствовали ГОСТ 8736-93 «Песок для строительных работ. Технические условия» и ГОСТ 9757-90 «Гравий, щебень и песок искусственные пористые. Технические условия».

В качестве исходного сырья для получения высокоактивной минеральной добавки выбран диатомит Инзенского месторождения.

Для химического модифицирования поверхности минеральной добавки применяли следующие вещества: кальций гидроксид $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с содержанием основного вещества 97% (ГОСТ 9262-77); кальций оксид CaO с массовой долей окиси кальция не менее 97% (ГОСТ 8677-76); соляная и серная кислоты марки «ХЧ»; полиэтиленгликоль ПЭГ20000; карбоксиметилцеллюлоза марки «Ч»; вода техническая (ГОСТ 4797-89).

2.2 Методы испытаний.

2.2.1 Методы испытаний смешанного вяжущего.

Испытания портландцемента с добавками и без добавок проводились в соответствии с методиками ГОСТ 310.1 – 76 «Цементы. Методы испытаний. Общие положения»; ГОСТ 310.2 – 76 «Цементы. Методы определения тонкости помола»; ГОСТ 310.3 – 76 «Цементы. Методы определения нормальной плотности, сроков схватывания и равномерности изменения объема».

Активность смешанного вяжущего определялась по ГОСТ 310.4 – 86 «Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии».

Водопоглощение смешанного вяжущего изучалось по ГОСТ 12730.3 – 78 «Бетоны. Метод определения водопоглощения».

По результатам экспериментальных данных строились наиболее характерные кривые «водопоглощение W_t % по массе – время, час», описываемые зависимостью вида:

$$W_t = W_m (1 - \exp^{-(\lambda t)^\alpha}) \quad (2.1)$$

W_t – водопоглощение образца за время t в % по массе; W_m – водопоглощение образца, определенное по ГОСТ 12730.3-78, в % по массе; t – время водопоглощения, ч; λ – показатель среднего размера открытых капиллярных пор, равный пределу отношения ускорения процесса водопоглощения к его скорости; α – показатель однородности размеров открытых капиллярных пор.

Показатели пористости определялись в соответствии с ГОСТ

12730.4-78 «Бетоны. Методы определения показателей пористости» по кинетике водопоглощения. Параметрами, характеризующими пористость, являлись средний размер пор λ и показатель степени однородности пор α . По результатам испытаний рассчитывались относительное водопоглощение по массе в момент времени $t_1 = 0,254 \text{ ч} - W_{t_1}$ и $t_2 = 1 \text{ ч} - W_{t_2}$. Затем по этим величинам определялись с помощью номограмм параметры Δ_1 , α и Δ .

2.2.2 Методы исследований свойств бетона.

Стандартные испытания бетона проводились по следующим методикам: прочность (ГОСТ 10180-90 «Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам»); морозостойкость (ГОСТ 10060.0-95 «Бетоны. Методы определения морозостойкости. Общие требования», ГОСТ 10060.2-95 «Бетоны. Ускоренные методы определения морозостойкости при многократном замораживании и оттаивании»).

Фазовый состав продуктов гидратации цемента из контактной зоны изучали с помощью рентгенофазового анализа, проводимого на дифрактометре ДРОН-3Н. Сущность рентгеновского метода анализа заключается в изучении дифракционной картины, получаемой при отражении рентгеновских лучей атомными плоскостями в структуре кристаллов. Определение количества какой-либо фазы в многофазных композициях основано на том, что интенсивность дифракционных отражений фазы пропорциональна объемной доле данной фазы в смеси. Анализ основан на количественном сравнении интенсивности линий разных фаз друг с другом или с интенсивностью линии эталона, снимаемого в тех же условиях.

2.3 Химический анализ состава кремнеземсодержащей добавки.

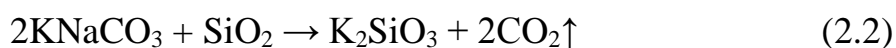
1) Подготовка пробы.

Пробу диатомита ($m \approx 5-6 \text{ г}$), приготовленную методом квартования, помещали в бюкс и просушивали в сушильном шкафу при $T = 110-115^\circ\text{C}$ до

постоянного веса (2-3 часа) для удаления с поверхности частиц диатомита физически сорбированной воды.

2) Разложение диатомита.

На аналитических весах точно взвешивали 1,0000 г просушенного диатомита, предварительно растертого до состояния пудры. В фарфоровой ступке растирали равные части безводных карбонатов калия и натрия, отвешивали на весах 6 г этой смеси (плавень). Карбонаты и диатомит тщательно перемешивали и переносили в платиновый тигель. Затем тигель с содержимым нагревали в течение 5-10 минут на плитке, после чего вели сплавление в муфельной печи при температуре 800-900°C в течение 30-40 минут. Сплавление диатомита с карбонатами сопровождается выделением большого количества углекислого газа:



По окончании процесса сплавления тигель с расплавом щипцами вынимали из печи, вращательным движением равномерно распределяли плав по стенкам тигля для облегчения дальнейшего извлечения плава.

После охлаждения тигля, его содержимое заливали горячей дистиллированной водой и давали отстояться, пока основная масса плава не отстанет от стенок. Затем ее переносили в чистую фарфоровую чашку. Остатки плава удаляли небольшим количеством раствора HCl (1:1), затем ополаскивали тигель и стеклянную палочку дистиллированной водой, сливали все в чашку, где находится основная масса плава, и закрывали ее часовым стеклом. Затем осторожно через носик наливали еще 10-15 мл концентрированной соляной кислоты. После замедления бурной реакции раствор перемешивали стеклянной палочкой, ставили на водяную баню и нагревали до тех пор, пока не прекратится выделение углекислого газа. После охлаждения проверяли pH-раствора по универсальной индикаторной бумаге. Реакция среды должна быть кислой, чтобы карбонаты подверглись разложению полностью (получен раствор А).

3) Отделение и определение кремниевой кислоты.

Отделение кремниевой кислоты основано на осаждении минеральными кислотами (HCl) водного диоксида кремния, выделяющегося в виде студенистого гидрогеля.

Ход определения: Фарфоровую чашку с раствором А ставили на водяную баню и упаривали под тягой почти досуха, время от времени разрушая стеклянной палочкой образующуюся на поверхности корку солей. Сухой остаток растирали пестиком в мелкий порошок. Для более полного перехода геля кремниевой кислоты в нерастворимое состояние сухой остаток дополнительно высушивали на не очень горячей электрической плитке. Затем остаток обрабатывали 10-15 мл концентрированной соляной кислоты, закрывали чашку часовым стеклом, и после нагрева на водяной бане в течение 15-20 минут, добавляли 50 мл горячей дистиллированной воды. Через 5-10 минут фильтровали раствор через беззольный фильтр. Осадок на фильтре промывали горячим 1% раствором HCl, а затем дистиллированной водой. Фильтрат собирали в термостойкую колбу или стакан (раствор Б), а фильтр с осадком $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ подсушивали в сушильном шкафу, затем переносили в платиновый тигель и прокаливали в муфельной печи при температуре 900°C в течение часа.

Для установления массы примесей других оксидов осадок $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ смачивали в тигле раствором H_2SO_4 (1:1), приливали 5 мл концентрированной плавиковой кислоты и выпаривали содержимое в вытяжном шкафу на песчаной бане досуха.

При этом в тигле оставались примесные оксиды, а диоксид кремния целиком переходил в SiF_4 и улетучивался в виде газа:



Тигель с примесными оксидами еще раз прокаливали в течение 20 минут в муфельной печи, охлаждали и взвешивали. Разница в массе до и после обработки смесью серной и плавиковой кислот дает массу осадка SiO_2

$$W(\text{SiO}_2) = (a - b) / p \cdot 100(\%) \quad (2.4)$$

где a – масса тигля с осадком до обработки смесью ($\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$), г; b – масса

тигля с осадком после обработки смесью ($\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$), г; p – навеска диатомита, г.

4) *Отделение и определение суммы полуторных оксидов ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$)*

Отделение и определение суммы полуторных оксидов основано на осаждении последних аммиаком из горячего кислого раствора в присутствии солей аммония (NH_4Cl или NH_4NO_3).

Ход определения: Фильтрат, оставшийся после отделения водного диоксида кремния (раствор Б), нагревали до кипения, прибавляли к нему 3-4 капли метилового оранжевого, а затем добавляли 10% раствор аммиака до перехода окраски индикатора из красной в желтую. При этом выпадал красно-оранжевый осадок полуторных оксидов. Раствор с осадком фильтровали через беззольный фильтр, осадок промывали горячим 1% раствором NH_4NO_3 . Фильтрат и промывные воды собирали в мерную колбу для дальнейшего определения кальция и магния (раствор В). Осадок с фильтром подсушивали в сушильном шкафу, переносили в платиновый тигель и прокаливали в муфельной печи при $T = 800-900^\circ\text{C}$ в течение часа.

Прокаленный осадок в тигле смачивали раствором H_2SO_4 (1:1), приливали 1-2 мл концентрированной плавиковой кислоты, выпаривали содержимое на песчаной бане в вытяжном шкафу досуха и снова прокаливали в муфельной печи 20-30 минут. Прокаленный оксид алюминия сильно гигроскопичен, поэтому тигель с полуторными оксидами охлаждали после прокаливания в эксикаторе, наполненном оксидом или безводным прокаленным сульфатом кальция, а затем быстро взвешивали. Содержимое тигля оставляли для дальнейшего определения железа.

Содержание суммы полуторных оксидов вычисляли по формуле

$$W(\text{R}_2\text{O}_3) = [(a - b) / p] \cdot 100(\%) \quad (2.5)$$

где a – масса тигля с осадком после обработки смесью ($\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$), г;
 b – масса пустого тигля, г; p – масса навески диатомита, г.

5) *Определение содержания железа комплексонометрическим*

методом.

Ионы железа (III) образуют с сульфосалициловой кислотой (рН 1-2) фиолетовый комплекс, который легко разрушается при добавлении комплексона.

Ход определения: Из раствора Б, оставшегося после отделения $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, отбирали 20-30 мл, помещали в колбу для титрования и нагревали на водяной бане до 60°C . Затем к исследуемому раствору добавляли 3-5 капель сульфосалициловой кислоты (25% раствор) или столько же сульфосалицилата натрия (1% раствор) и титровали 0,01 н раствором комплексона III до исчезновения фиолетовой окраски.

б) Определение содержания CaO и MgO комплексонометрическим методом.

а) суммарное определение кальция и магния.

При суммарном определении в коническую колбу емкостью 200-250 мл вводили 20-25 мл раствора В (оставшегося после отделения полуторных оксидов), и 5 мл аммонийно-буферного раствора, приготовленного заранее смешением 20 г NH_4Cl , 80 мл концентрированного раствора аммиака и добавлением дистиллированной воды до объема, равного 1 л. Затем к анализируемой пробе прибавляли на кончике шпателя 20-30 мг сухой индикаторной смеси (смесь эриохрома черного Т и хлорида натрия в соотношении 1:100). После полного растворения индикатора раствор титровали 0,01 н раствором комплексона III до переход окраски индикатора из фиолетовой в сине-голубую (V_1).

б) определение кальция.

В фарфоровую чашку вводили 20 мл раствора В, 10 мл концентрированной азотной кислоты и упаривали в вытяжном шкафу почти досуха. Затем прибавляли 40 мл дистиллированной воды и нейтрализовали раствор по универсальной индикаторной бумаге 2 н раствором NaOH.

Комплексы кальция и магния с трилоном Б устойчивы только в щелочной среде, поэтому раствор дополнительно подщелачивали 5 мл 2 н

раствора NaOH. В подготовленный таким образом раствор вводили примерно 20 мг мурексида, смешанного с хлоридом натрия в соотношении 1:100, и оттитровывали 0,01 н раствором комплексона III до перехода окраски индикатора из винно-красной в фиолетовую (V_2). Содержание кальция в пересчете на CaO определяли по формуле:

$$W(\text{CaO}) = \frac{(C \cdot V_2)_{\text{ком.мл}} \cdot M_{\text{э}}(\text{CaO}) \cdot V_{\text{общ}}}{V_{\text{пробы}} \cdot p \cdot 1000} \cdot 100(\%) \quad (2.6)$$

где C – концентрация раствора комплексона III, моль/л; V_2 – объем раствора комплексона III, израсходованный на титрование кальция, мл; $V_{\text{общ}}$ – общий объем раствора V , мл; $V_{\text{пробы}}$ – объем пробы, взятой для титрования, мл; p – навеска диатомита, взятая для анализа, г; $M_{\text{э}}$ – молярная масса эквивалента оксида кальция, моль-экв/л.

Содержание магния в пересчете на MgO определяют по формуле:

$$W(\text{MgO}) = \frac{(C \cdot (V_1 - V_2))_{\text{ком.мл}} \cdot V_{\text{общ}} \cdot M_{\text{э}}(\text{MgO})}{V_{\text{пробы}} \cdot p \cdot 1000} \cdot 100(\%) \quad (2.7)$$

где V_1 – объем раствора комплексона III, израсходованного на титрование кальция и магния, мл.

Изменения природы и структуры поверхности диатомита, происшедшее в результате модифицирования, исследовались методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры поглощения снимали на спектрофотометре «IRAffinity-1» (Schimadzu) в таблетках КВг. Массовое содержание диатомита немодифицированного и модифицированного в таблетках КВг было одинаковым.

Определение активных кислотных центров на поверхности диатомита.

Для определения количества брэнстедовских активных кислотных центров на поверхности наполнителей использовали метод определения обменной ёмкости по отношению к ионам кальция. Испытание проводится по методике [131].

Предварительно готовился насыщенный раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$, путём перемешивания негашёной извести с дистиллированной водой в течение нескольких дней (7-10) в стеклянном герметично закрытом сосуде. Готовность раствора определялся его стабильной активностью, которая не изменялась при титровании в течение 2-3 дней. Хранить раствор рекомендуется в стеклянной герметично закрытой таре в сухом прохладном месте. При нагревании и хранении раствора в незакупоренной таре он теряет активность (карбонизируется). Для титрования использовался 0,1 н раствор соляной кислоты.

Для проведения испытания навеску материала 1.0 г помещали в коническую колбу, туда же заливали 40 мл насыщенного раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Колбы плотно закрывали притёртыми пробками, чтобы исключить проникновение воздуха. Полученную суспензию перемешивали на встряхивающем столике в течение 2-3 часов. Время перемешивания может изменяться в зависимости от скорости реакции обмена и дисперсности материала.

После перемешивания раствор аналитически отделяли от минерального материала, (трижды промывали дистиллированной водой и фильтровали) в полученные водные вытяжки общим объёмом около 100 мл добавляли метиловый оранжевый и титровали 0,1 н раствором соляной кислоты, до перемены окраски индикатора с жёлтой на розовую. Разность объёмов кислоты, пошедшей на титрование насыщенного раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и раствора после взаимодействия с минеральным материалом, показывает степень активности поверхности.

Обработку результатов производили по нижеприведённой формуле:

$$\frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,1 \cdot 1000}{m} = [\text{мк} \cdot \text{экв} / \text{г}] \quad (2.8)$$

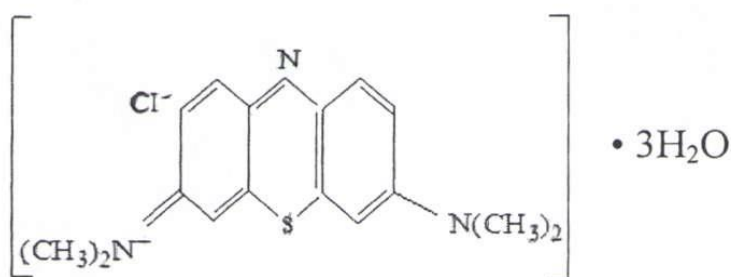
где V_1 – объём кислоты, пошедший на титрование 20 мл исходного раствора

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ («холостой» опыт), мл; V_2 – объём кислоты, пошедший на титрование раствора после взаимодействия с минеральным материалом, мл; m – масса навески минерального материала, г.

Определение адсорбционной способности диатомитов по метиленовому голубому.

Для оценки адсорбционной активности диатомитов использовали стандартную методику (ГОСТ 4453-74), применяемую для определения адсорбционной активности древесного осветляющего порошкообразного активированного угля (АУ). В этом ГОСТе за меру активности принято количество красителя метиленового голубого (МГ), поглощенного из раствора навеской АУ. При этом концентрация метиленового голубого в растворе до и после адсорбции определяется быстро и надёжно с помощью электрофотокolorиметрии.

По технологической классификации красителей метиленовой голубой (метиленовый синий, метиленовая синь) является основным (катионным) красителем. По химической классификации МГ относится к теазиновым красителям, которые входят в группу хинониминовых красителей, производных фенотиазина. Его эмпирическая формула $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$, молекулярная масса 319,85 [34]. Структурная формула МГ (хлоргидрат)



Метиленовый голубой растворим в воде, спирте, хлороформе. В водных растворах МГ, как катионный краситель диссоциирует с образованием окрашенного катиона и бесцветного аниона.

В связи с особенностями диатомита как гидрофильного адсорбента потребовалось провести работу по выбору условий проведения адсорбции МГ.

Были проведены предварительные опыты по выбору концентрации МГ, величины навески диатомита, объема раствора МГ, времени перемешивания, условиям измерения на фотоэлектроколориметре ФЭК-56М.

1) Построение градуировочного графика фотоэлектроколориметра по МГ

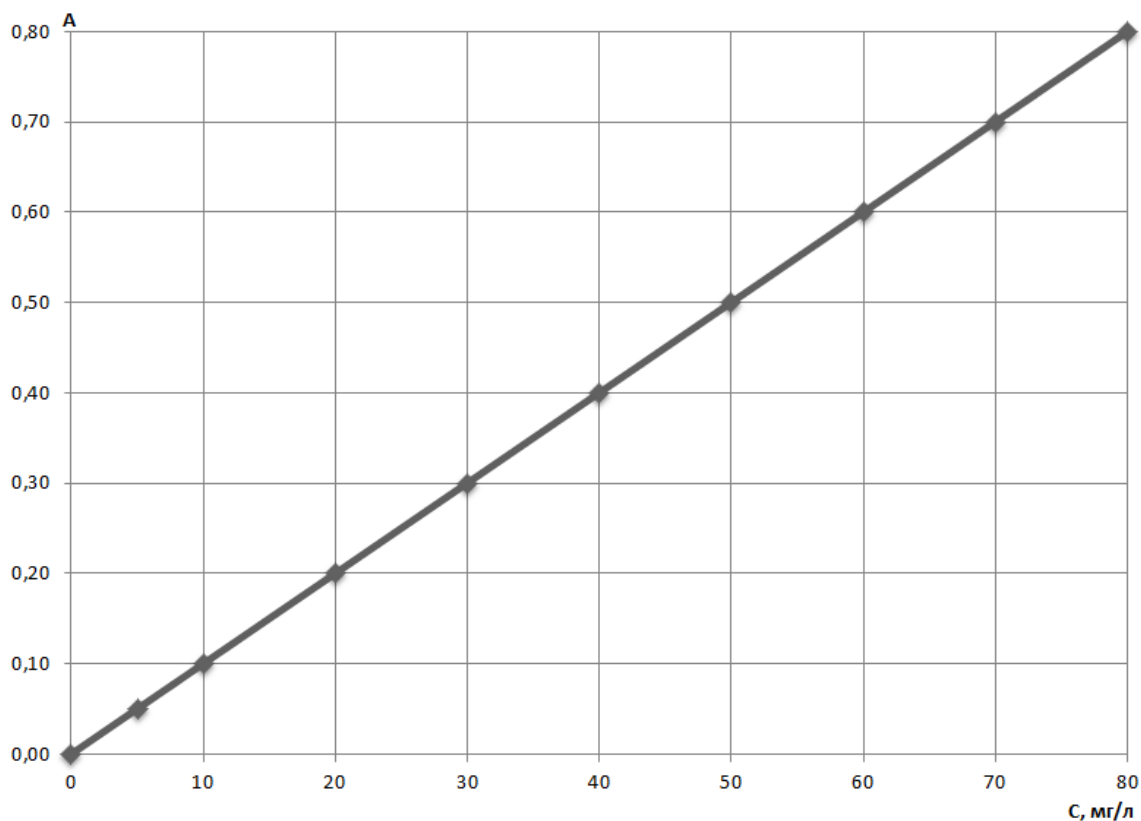


Рис. 2.1. Градуировочная прямая зависимости оптической плотности раствора метиленового голубого от его концентрации в водном растворе при 20°C.

Приготавливают рабочий раствор МГ с концентрацией 80 мг/л. Для этого в мерную колбу емкостью 1 л пересыпают с часового стекла навеску МГ, взвешенную с точностью до 0,001 г. Для удобства растворения и перемешивания в колбу заливают лишь половину из необходимого 1 л воды. Полученную взвесь МГ в воде растворяют перемешиванием. Затем, убедившись в отсутствии твердых частиц в колбе, доливают ее до метки и тщательно перемешивают раствор.

Для построения градуировочного графика отмеривают в 9 мерных колб емкостью 100 мл с помощью бюретки 6,25; 12,5; 25; 37,5; 50; 62,5; 75; 87,5 и 100 см³ раствора МГ концентрацией 80 мг/л. Доливают колбы дистиллированной водой до метки и хорошо перемешивают. Полученные концентрации МГ составят: 5; 10; 20; 30; 40; 50; 60; 70 и 80 мг/л. Оптическую плотность растворов измеряют на фотоколориметре ФЭК-56М при ширине подвижных кювет 5 мм с синим светофильтром ($\lambda = 540$ нм). Неподвижная кювета (5мм) заполнена дистиллированной водой. Измерение при каждой концентрации повторяют 2-3 раза и берут из них среднее арифметическое. По результатам измерений строят график в координатах «оптическая плотность-концентрация МГ» в мг/л (рис. 2.1).

2) Предварительные испытания по выбору концентрации МГ, величины навески диатомита, объема раствора МГ, времени перемешивания.

Диапазон концентраций рабочего раствора МГ составляет 5-80 мг/л. В связи с этим, объем раствора МГ приняли равным 0,2 л, и, соответственно, величину навески равной 0,200 г. Это значение несколько ниже, чем принятое в ГОСТе (0,4-0,5 г), поскольку для адсорбции указанного количества требуется больший объем рабочего раствора.

Результаты предварительных испытаний по определению времени перемешивания представлены в табл. 2.3.

Таблица 2.3

Значения концентрации метиленового голубого в его водном растворе в заданный момент времени ($t = 20^\circ\text{C}$)

t, мин	0	30	60	90	120	150	180
C, мг/л	82	62	54	49	47	47	47

Таким образом, необходимое общее время контакта диатомита с раствором МГ составляет 2 часа (рис. 2.2).

По истечении 2 часов контакта диатомита с раствором, отделяли осадок от раствора центрифугированием. Измерение оптической плотности до и после адсорбции осуществляли на фотоэлектроколориметре ФЭК-56М при следующих условиях: длина волны 540 нм; толщина поглощающего слоя 0,5 см; раствор сравнения – кювета с дистиллированной водой.

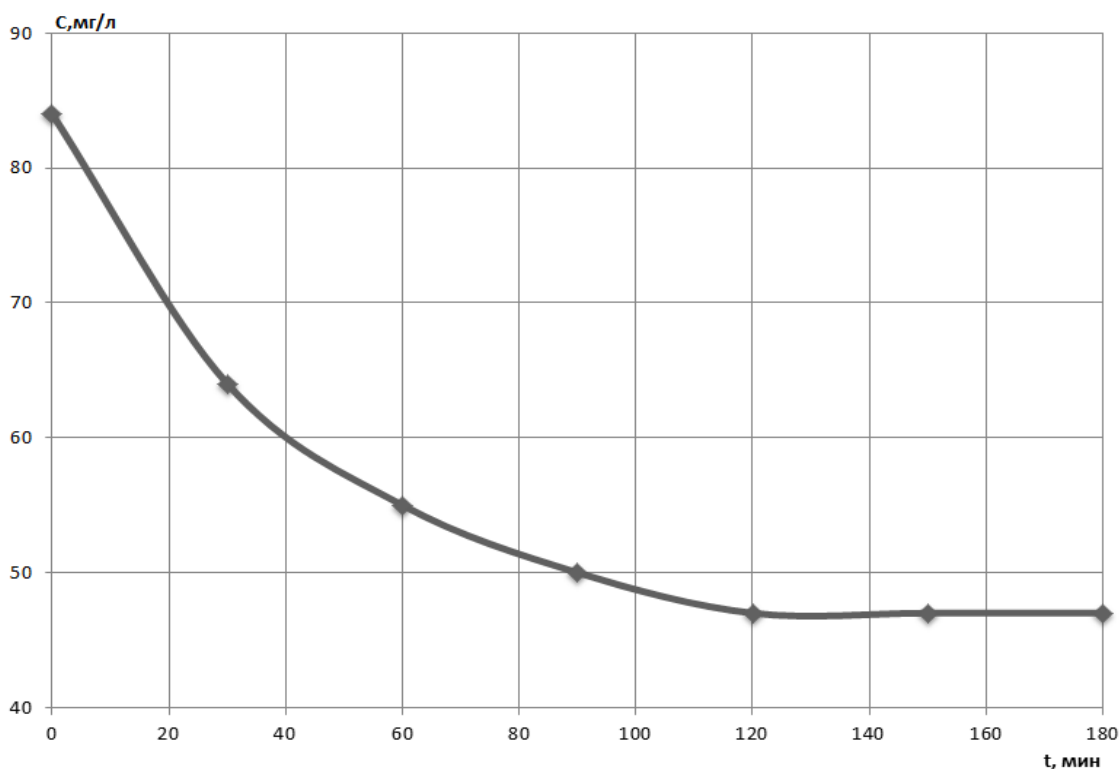


Рис. 2.2. Изменение концентрации метиленового голубого в его водном растворе с течением времени в процессе адсорбции на немодифицированном диатомите при 20 °С.

Предварительно рабочую кювету промывали небольшой порцией анализируемого раствора. Необходимо соблюдать чистоту кювета при замерах. Капли раствора с внешних поверхностей удаляли перед измерением фильтровальной бумагой.

3) Определение адсорбционной способности диатомитов.

а) подготовка раствора

Для проведения анализа готовили раствор красителя массовой концентрации 0,08 г/л. Для этого 0,08 г индикатора взвешивали (результат взвешивания в граммах записывали до третьего десятичного знака),

помещали в мерную колбу вместимостью 1л и растворяли в 0,2 л горячей воды (70-80 °С). Затем раствор охлаждали, доводили объем раствора до метки, перемешивали. В конических колбах готовили серию растворов в диапазоне концентраций 5-80 мг/л. Измеряли оптическую плотность каждого раствора и записывали в табл. 2.4.

Таблица 2.4

Данные для построения изотерм адсорбции метиленового голубого

Оптическая плотность		Количество красителя, мг/л		$\Gamma = (C_0 - C_p) \cdot V / m$, мг/г	C_p/Γ	Примечания (масса навески образца, объем раствора красителя)
до адсорбции, A_0	после адсорбции, A_p	до адсорбции, C_0	после адсорбции, C_p			

б) проведение опыта по сорбции метиленового голубого диатомитом.

Навеску диатомита массой 0,200г, предварительно высушенного по ГОСТ 12597-67, помещали в коническую колбу, содержащую 200 см³ раствора метиленового голубого, закрывали пробкой и периодически помешивали в течение двух часов. После этого полученную суспензию переносили в пробирки для центрифугирования и центрифугировали в течение 10 минут. Затем отбирали 1 см³ осветленного раствора и переносили в кювету для измерения оптической плотности. Данные записывали в табл. 2.4.

По полученному значению оптической плотности пользуясь градуировочным графиком (рис. 2.1) находили остаточную массовую концентрацию метиленового голубого и записывали в табл. 2.4.

Таким образом поступали с каждым раствором из приготовленной серии, в результате получили ряд данных, который далее обрабатывался:

в) Обработка результатов эксперимента:

Величину адсорбции рассчитывали по формуле:

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{m}, \quad (2.9)$$

где Γ – вес метиленового голубого, поглощенного 1 г диатомита, мг/г; m – навеска диатомита, г; C_0 – концентрация раствора до адсорбции, мг/л; C_p – концентрация раствора после адсорбции, мг/л; V – объем раствора метиленового голубого, л.

Адсорбцию чаще всего выражают зависимостью количества адсорбированного вещества от равновесной концентрации адсорбтива при постоянной температуре $\Gamma = f(C_p)$, которая называется изотермой адсорбции (рис. 2.3).

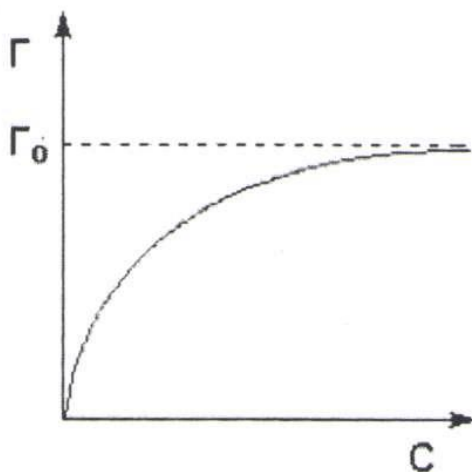


Рис. 2.3. Изотерма адсорбции

Изотерму адсорбции строят на графике, начиная кривую от начала координат, где при $C = 0$, $\Gamma = 0$.

Предельная (максимальная) адсорбция соответствует полному насыщению поверхностного слоя. Для определения Γ_∞ преобразуют уравнение Лэнгмюра (2) путем деления C_p на уравнение (2.10).

$$\Gamma = \frac{\Gamma_\infty \cdot k C_p}{1 + k \cdot C_p}, \quad (2.10)$$

$$\frac{C_p}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_\infty k} + \frac{C_p}{\Gamma_\infty}, \quad (2.11)$$

Где Γ_∞ – величина предельной (максимальной) адсорбции, мг/г;

k – постоянная, характеризующая сродство адсорбируемого вещества к поверхности адсорбента.

Уравнение 2.11 является уравнением прямой в координатах C_p/Γ и C_p (рис. 2.4).

Отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат равен $1/\Gamma_\infty$, а тангенс угла между прямой и осью абсцисс равен $1/\Gamma_\infty \cdot k$.

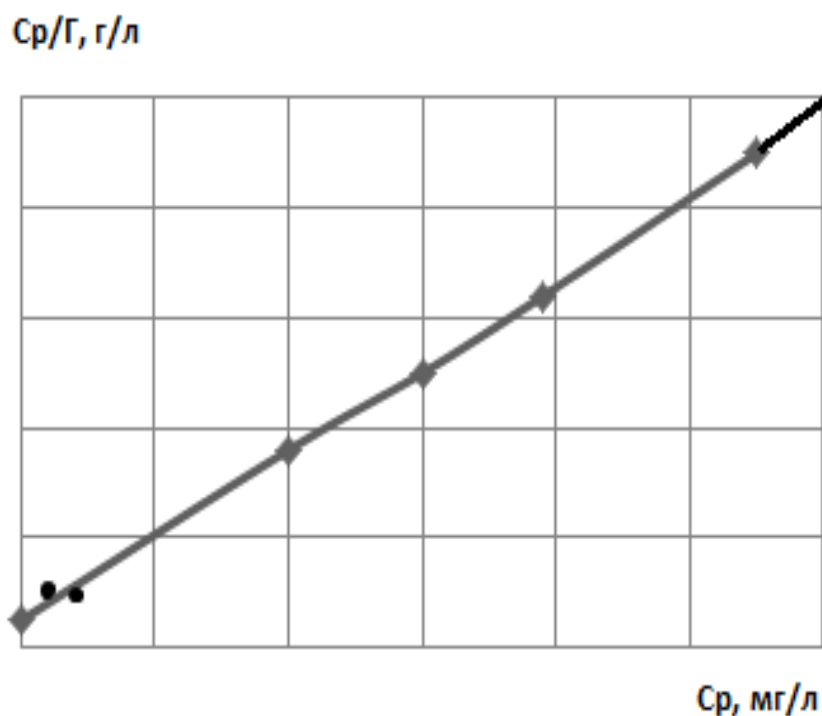


Рис. 2.4. Изотерма адсорбции Лэнгмюра в координатах линейаризации.

Таким образом, если известна предельная адсорбция, можно определить величину удельной поверхности по формуле (2.12):

$$S_{уд} = \frac{S_0 \cdot N_A \cdot \Gamma_\infty}{M}, \quad (2.12)$$

где $S_{уд}$ – удельная поверхность адсорбента, m^2/g ; S_0 – площадка, занимаемая одной молекулой адсорбированного метиленового голубого в плотно упакованной пленке на поверхности диатомита, равная $3,27 \cdot 10^{-18} m^2$; N_A – постоянная Авогадро, равная $6,023 \cdot 10^{23}$ молекул/моль; M – молекулярная масса метиленового голубого, равная $319,85$ г/моль.

2.4 Математические методы планирования эксперимента.

Для оптимизации параметров модифицирования диатомита применяли двухфакторный план Кона. Общая функциональная модель системы «черный ящик», внутреннее устройство которого неизвестно наблюдателю, а исследуются лишь ее входы и выходы. Выражением функциональной модели «черный ящик» является полиномиальная модель степени (n) для (k) входов [138].

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i < j}^k \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \dots \quad (2.13)$$

По данным эксперимента рассчитываются только статистические оценки b_0 , b_i , b_{ij} , b_{ii} истинных коэффициентов полинома. Модель при одинаковых входных воздействиях имеет одинаковую с оригиналом реакцию на выходе. Для целенаправленного изменения выходов изменяются значения факторов.

Факторы – это изменяемые переменные величины, принимающие в некоторый момент времени определенные значения, контролируемые в процессе эксперимента. Требования, предъявляемые к контролируемым факторам: совместимость, независимость, достигаемость в определении, возможность варьирования в заданных пределах. Выходы объекта (отклики) – это количественное или качественное выражение влияния управляющих воздействий на функционирование объекта. Факторы и выходы системы являются параметрами оптимизации, которые обеспечивают эффективность с точки зрения достижения цели, оценивают функционирование системы, имеют четкий физический смысл.

В области определения фактора выбирается подобласть для поведения планирования эксперимента. Выбор этой подобласти включает два этапа: выбор основного уровня и выбор интервалов варьирования. Интервалом варьирования факторов является число, прибавление к которому основного уровня дает верхний, а вычитание из основного уровня – нижний уровень.

При планировании эксперимента производится нормализация факторов. Взамен натуральных значений вводятся кодированные:

$$x_i = \frac{x_i - x_0}{\Delta x_i} \quad (2.14)$$

После нормализации переменных факторное пространство ограничивается кубом с координатами центра $x_i = 0$ и вершин $x_i = \pm 1$. Существует несколько схем организации эксперимента. Наиболее целесообразно применить схему «Серия из дублирующих опытов с $m = \text{const}$ измерениями в каждом опыте», что позволяет получить n измерений.

На основании данных эксперимента рассчитываются средние величины в каждой строке плана, которые участвуют в расчете коэффициентов математической модели. Важнейшей частью научного исследования является регрессионный анализ модели, основной задачей которого является вычисление параметров и статистическое исследование математических моделей, полученных по экспериментальным данным. Математическая модель процесса определяется с помощью регрессионного анализа, она линейная относительно параметров и представляет собой конечный степенной ряд, такая модель является уравнением регрессии. Параметры модели, найденные с помощью регрессионного анализа, называются коэффициентами регрессии. Поверхность, описываемая уравнением регрессии и являющаяся геометрическим образом процесса, называют поверхностью отклика. Координатное пространство, на осях которого откладывают значения исследуемых факторов, называется факторным пространством. Уравнение регрессии должно адекватно описывать опытные данные. Адекватность уравнений регрессии указывает на то, что его точность соответствует точности эксперимента. В регрессионном анализе факторы не являются случайными величинами. Каждый из факторов не должен быть связан с другими независимыми переменными. Интервал между значениями факторов в соседних точках должен быть больше, чем ошибка фиксирования факторов.

По результатам опытов рассчитываются линейные коэффициенты регрессии по формуле:

$$b_i = \frac{\sum_1^N x_{iu} y_u}{\sum_1^N x_{iu}^2} = \frac{\sum_1^N x_{iu} y_u}{N} \quad (2.15)$$

где x_{iu} – значения фактора X_i в u -м опыте; y_u – значения параметра оптимизации в том же опыте; N – число опытов в матрице.

При определении свободного члена в уравнении регрессии (b_0) берут среднее арифметическое всех значений параметра оптимизации в матрице:

$$b_0 = \sum_1^N \frac{y_u}{N} \quad (2.16)$$

Коэффициенты регрессии, характеризующие парное взаимодействие, находят по формуле:

$$b_{ij} = \frac{\sum_1^N x_{iu} x_{ju} y_u}{\sum_1^N x_{iu}^2} = \frac{\sum_1^N x_{iu} x_{ju} y_u}{N} \quad (2.17)$$

Значения отклика в точках факторного пространства должны определяться независимо друг от друга, быть независимыми случайными величинами. Регрессионный анализ состоит из вычисления оценок коэффициентов регрессии методом наименьших квадратов (МНК) и проверки статистических гипотез об однородности дисперсий в строках матрицы плана эксперимента, значимости коэффициентов регрессии и проверки адекватности модели экспериментальных данных. Гипотеза об однородности оценок дисперсии производится по критерию Кохрена:

$$G = \frac{S_{\max}^2}{\sum_{U=1}^N S_U^2} \quad (2.18)$$

Для проверки гипотезы о значимости коэффициентов регрессии рассчитывается «гаусовская точность» оценки каждого коэффициента:

$$(tS\{b\})_j = \frac{b_j}{\sqrt{C_{jj}}} \quad (2.19)$$

Полученное значение сравнивается с «гаусовской точностью» экспериментальных данных tS_0 , где t – критерий Стьюдента для выбранного уровня значимости. Коэффициент считается незначимым и исключается из уравнения регрессии, если для его значения выполняется неравенство:

$$(tS\{b\})_j < tS_0 \quad (2.20)$$

Проверку адекватности модели проводят по критерию Фишера по формуле:

$$F = \frac{S_0^2}{S^2(Y)} \quad (2.21)$$

где S_0^2 – дисперсия адекватности, рассчитываемая по формуле:

$$S_0^2 = \frac{\sum_{i=1}^N \Delta y_i}{f} \quad (2.22)$$

где f – число степеней свободы.

После подтверждения адекватности модели эксперимента приступают к решению типовых и индивидуальных задач моделирования и оптимизации свойств процесса [138]. После выбора схемы организации эксперимента приступают к планированию эксперимента.

При проведении эксперимента необходимо исключить из рассмотрения аномальные измерения, которые проверяются в каждой строчке плана. Если в ряду измерений одной и той же величины один результат резко отличается от других, т.е. необходимо выяснить, является он результатом грубой ошибки или нет. Формируется гипотеза: подозреваемый результат относится к той же генеральной совокупности, что и остальные. Альтернативная гипотеза: этот результат порожден грубой ошибкой и должен быть исключен из дальнейшей обработки данных. Критерием проверки служит величина

$$r = \frac{Y_{\text{нод}} - \bar{Y}}{S \sqrt{\frac{n-1}{n}}} \quad (2.23)$$

где $Y_{\text{нод}}$ – подозрительный результат (наибольший или наименьший); \bar{Y} – среднее арифметическое; S – ошибка опыта.

3 РАЗРАБОТКА ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ДОБАВКИ ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ЦЕМЕНТА

3.1 Теоретические предпосылки модифицирования кремнеземсодержащего сырья.

Анализ литературы показал, что улучшение физико-механических свойств и долговечности цементных композитов достигается путем введения в их состав различных наполнителей. При этом во многих случаях предпочтение отдается кремнеземсодержащим наполнителям. При выполнении исследований в диссертационной работе в качестве исходной кремнеземсодержащей добавки выбран диатомит. Это дешевое природное сырье широко доступное и не требует больших энергетических затрат на измельчение. Основной компонент диатомитов – гидраты кремнезема.

Эффективность использования природных кремнеземсодержащих материалов, в частности диатомита, в качестве активной добавки в цементные композиты зависит в основном от возможности химического связывания продуктов гидратации цемента с силанольными и, частично, с силоксановыми группами поверхности частиц минералов. Диатомиты имеют наиболее развитую поверхность, которая обладает преимущественно макропористой структурой с преобладанием пор одинакового размера, равномерно распределенных в массе частиц [3, 78]. Однако для химического взаимодействия продуктов гидратации цемента (главным образом гидроксида кальция) доступна только небольшая часть поверхности частиц, поскольку пористость диатомита в основном замкнутая и на долю этих пор приходится 90% и более всей удельной поверхности [30]. Кроме этого, в отличие от истинных кремнеземов, в природных диатомитах часть ионов водорода поверхностных силанольных групп заменена на катионы металлов, таких как натрий, кальций, магний, железо и др. Все эти указанные свойства, по-видимому, и обуславливают малую активность диатомита в цементных системах.

При получении композиционных материалов важным является обеспечение хорошего адгезионного взаимодействия между наполнителем и вяжущим.

Создание достаточно прочных адгезионных контактов в системе связующее – минеральный материал возможно лишь в том случае, если наполнитель обладает значительной поверхностной активностью. Это достигается путем активации поверхности исходной минеральной добавки.

Как было уже сказано ранее методы химического модифицирования поверхности твердых веществ, в целом, и кремнезёмов в частности, делятся на две группы: «иммобилизация» и «сборка на поверхности». Первый из них заключается в получении целевого продукта путем закрепления на поверхности носителя молекул модификатора. Метод сборки на поверхности заключается в том, что относительно простые химические соединения, привитые тем или иным способом к поверхности, подвергают дальнейшим последовательным процессам.

Повысить активность частиц диатомита, на наш взгляд, можно путем увеличения доли свободных силанольных групп на их поверхности в результате химического модифицирования.

Ниже приводятся механизмы изменения физико-химических свойств на поверхности наполнителя, происходящие при модифицировании диатомита методами «иммобилизации» и «сборки на поверхности».

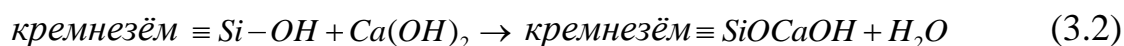
Модифицирование поверхности диатомита методом иммобилизации можно осуществлять путем обработки частиц минеральными кислотами, гидроксидом кальция.

При обработке минеральными кислотами будет происходить локальное изменение природы поверхности, поскольку, как известно [3], структура поверхности кремнезема в любой его форме не имеет регулярного строения:



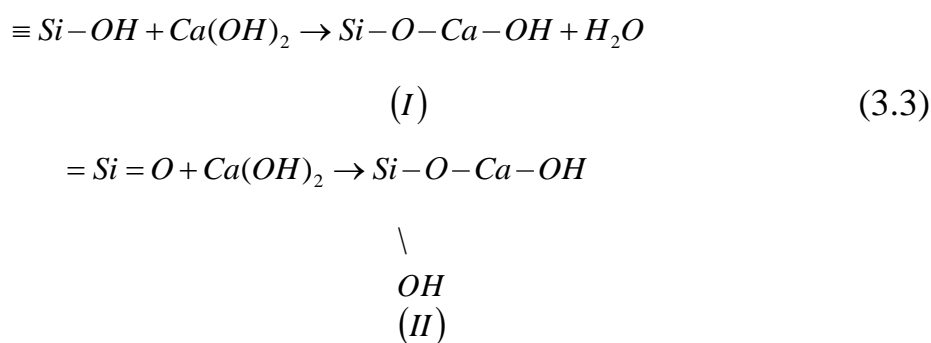
Образовавшиеся силанольные группы, наряду с имеющимися, а также

частично силоксановые группы, находящиеся в наиболее доступной части межпоровой поверхности будут взаимодействовать с продуктами гидратации цемента, с гидроксидом кальция с образованием групп гидросиликата кальция:



Благодаря образовавшимся группам гидросиликата кальция, распределенные частицы диатомита в затворенной цементной системе будут играть роль активных центров кристаллизации новых фаз, и, тем самым, улучшать структуру цементного камня на микроуровне, повышая прочность материала.

При использовании гидроксида кальция благодаря химическому взаимодействию силанольных и силоксановых групп, расположенных на поверхности кремнезёмсоставляющей диатомита с модификатором образуются фрагменты молекул гидросиликата кальция, связанные химически с матрицей кремнезема:



Возможность образования групп гидросиликата кальция типа (II) отмечена в работе [2]. Эти активные группы типа (I) и (II) будут служить центрами кристаллизации гидратов в затворенных цементосодержащих системах. Благодаря относительно равномерному распределению пор в структуре диатомита [1], а, следовательно, и на его поверхности, в процессах структурообразования будут принимать участие группы гидросиликата кальция, главным образом расположенные на межпоровых участках поверхности диатомита. Учитывая размер этих групп и строение поверхности диатомита, предлагаемое модифицирование приведет к

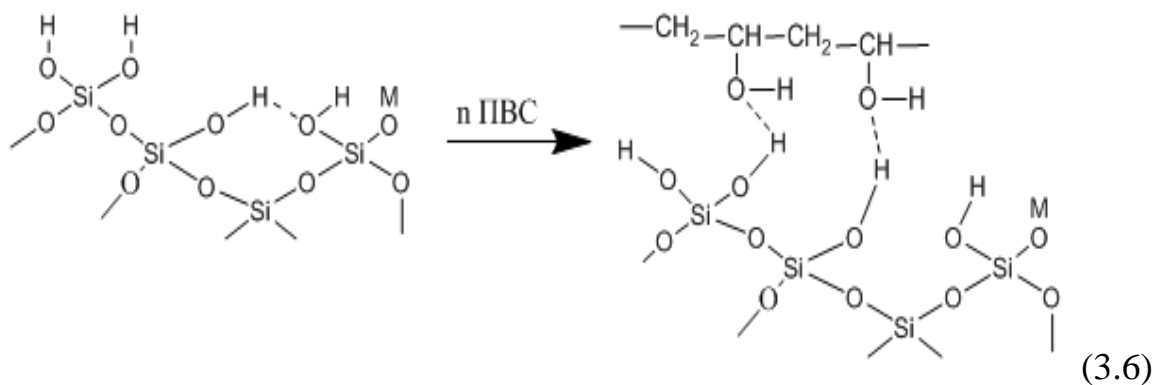
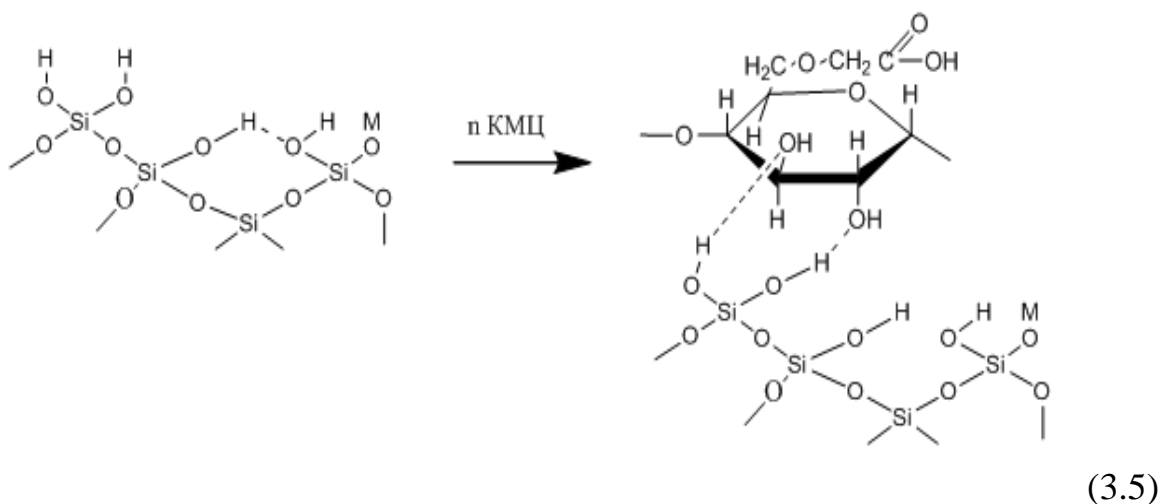
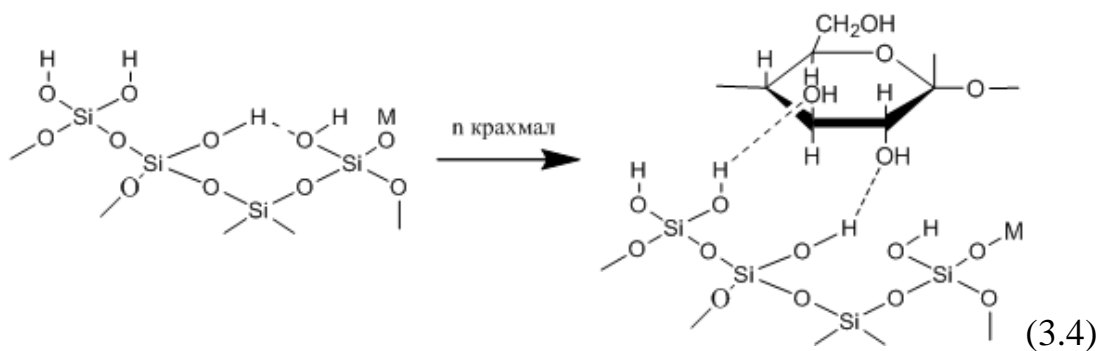
локальному изменению природы и структуры поверхности частиц диатомита на наноразмерном уровне. Так как диатомит имеет большую удельную поверхность. Количество модифицированного диатомита, которое можно использовать в цементных системах в качестве добавки-затравки, способствующей кристаллизации гидратов и улучшающих структуру цементного камня, может быть очень небольшим.

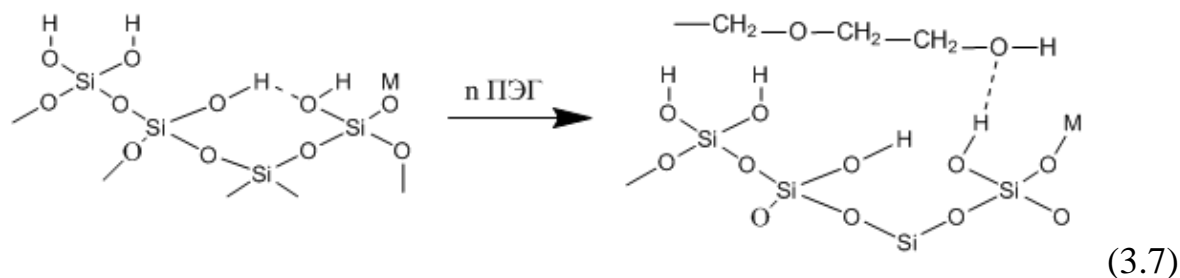
Известны способы модифицирования вяжущих наночастицами углерода в виде нанотрубок [30]. Применение таких модификаторов ограничено из-за их дефицита и большой стоимости, необходимости применения стабилизирующей наночастицы добавки, а также технологических трудностей введения очень малых количеств этой добавки в цементные системы. В связи с этим, на наш взгляд, перспективным направлением является модифицирование поверхности частиц диатомита наноразмерными углеродными частицами.

При применении способа модифицирования поверхности диатомита микрочастицами углерода и использовании таких наполнителей в цементных системах позволит повысить качество и экономичность последних по сравнению с технологией, заключающейся в использовании наночастиц в качестве добавок.

Нанесение углеродных микрочастиц на поверхность диатомита предлагается производить путем термического разложения органических соединений, предварительно адсорбированных поверхностью диатомита. Такой метод модифицирования можно рассматривать как метод «сборки на поверхности» твердой фазы. В качестве модификаторов диатомита предлагаются следующие органические соединения: крахмал, карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), поливиниловый спирт (ПВС), полиэтиленгликоль с $MM = 20\ 000$ г/моль (ПЭГ – 20 000). Эти вещества в своей полимерной цепи имеют такие активные в адсорбционном отношении функциональные группы, как гидроксильные, карбонильные и эфирные.

Благодаря наличию указанных групп, полимерные цепи молекул модификаторов будут точно адсорбироваться несколькими участками на поверхности частиц диатомита, создавая прочные адсорбционные комплексы. Поскольку диатомит состоит в основном из кремнезема, возможное строение фрагментов этих комплексов можно отобразить в виде следующих схем:





Сравнение строения молекул выбранных веществ и природы строения поверхности кремнезема позволяет предположить, что адсорбция вышеуказанных соединений происходит, в основном, за счет образования водородных связей между гидроксильными, карбонильными и эфирными группами молекул модификаторов и силанольными и силоксановыми группами, расположенными на поверхности кремнезема.

Таким образом, модифицирование поверхности диатомита вышеуказанными способами приведет к образованию углеродных микрочастиц, которые будут являться центрами кристаллизации в цементных системах, способствующими повышению прочности цементного камня.

Ниже приводятся экспериментальные исследования с целью оптимизации технологических параметров в процессе модифицирования и установления механизмов изменения физико-химических свойств на поверхности наполнителя.

3.2 Разработка эффективных добавок к цементным системам на основе диатомита, модифицированного методом иммобилизации.

3.2.1 Модифицирование диатомита неорганическими кислотами.

При проведении экспериментальных исследований в качестве модификаторов рассматривали серную и соляную кислоты. На первом этапе исследования осуществлялась оптимизация режимов проведения модификации поверхности диатомита, а на втором – установление происходящих изменений при модифицировании.

Модифицирование предварительно просушенного диатомита

проводили в трехгорлой колбе, снабженной термометром и механической мешалкой. В колбу помещали раствор кислоты определенной концентрации, затем при перемешивании добавляли расчетное количество диатомита. Полученную смесь нагревали до необходимой температуры (водяная баня) и при этой температуре и перемешивании выдерживали в течение нескольких часов. Водотвердое соотношение в исходной смеси $m_{ж} : m_{тв}$ было приятно равным 3 : 1. После завершения процесса смесь охлаждали, осадок отфильтровывали на воронке Бюхнера с колбой Бунзена при пониженном давлении (водоструйный насос), промывали на фильтре водой, а затем сушили в сушильном шкафу при температуре 110 – 115 °С до постоянства массы.

Основными параметрами режима модифицирования диатомита минеральными кислотами были приняты температура модифицирования, продолжительность модифицирования и концентрация кислоты.

Так, температура процесса изменялась от 50 до 95 °С, продолжительность от 1 часа до 5 часов, концентрация кислоты изменялась от 2 до 15%. Критерием оптимизации являлась прочность на сжатие цементного камня модифицированного добавками. Результаты исследований представлены на рис. 3.1 – 3.5. Анализ результатов показывает, что реакция модифицирования диатомита минеральными кислотами наиболее эффективно протекает при температуре 95 °С в течение 4 часов. Оптимальная концентрация минеральной кислоты составляет: соляной (HCl) – 6 – 8%, серной кислоты (H₂SO₄) – 4 – 5% (рис.3.3).

Оптимальное содержание диатомита модифицированного минеральными кислотами в цементе составляет 2% . При этом прочность цементного камня при сжатии увеличивается на 36,9% при применении в качестве модификатора соляной кислоты и на 33% – серной кислоты.

Диатомит, модифицированный минеральными кислотами, длительное время сохраняет свою активность, поэтому такие минеральные добавки не требуют специальных условий хранения. Их можно хранить в бумажной

таре, предохраняющей проникновение влаги.

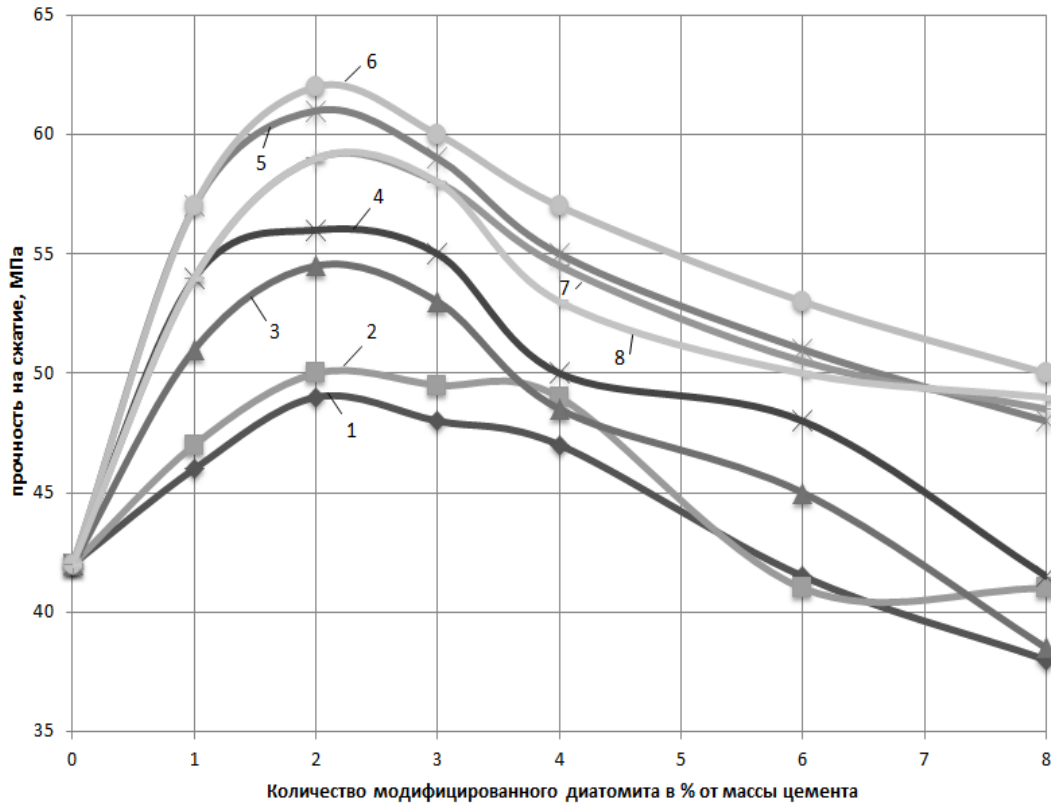


Рис. 3.1. Зависимость изменения прочности цементного камня от количества вводимого модифицированного диатомита и концентрации раствора соляной кислоты. 1- 0%; 2 – 2%; 3 – 4%; 4 – 5%, 5 – 6%; 6 – 8%; 7 – 10%; 8 – 14%.

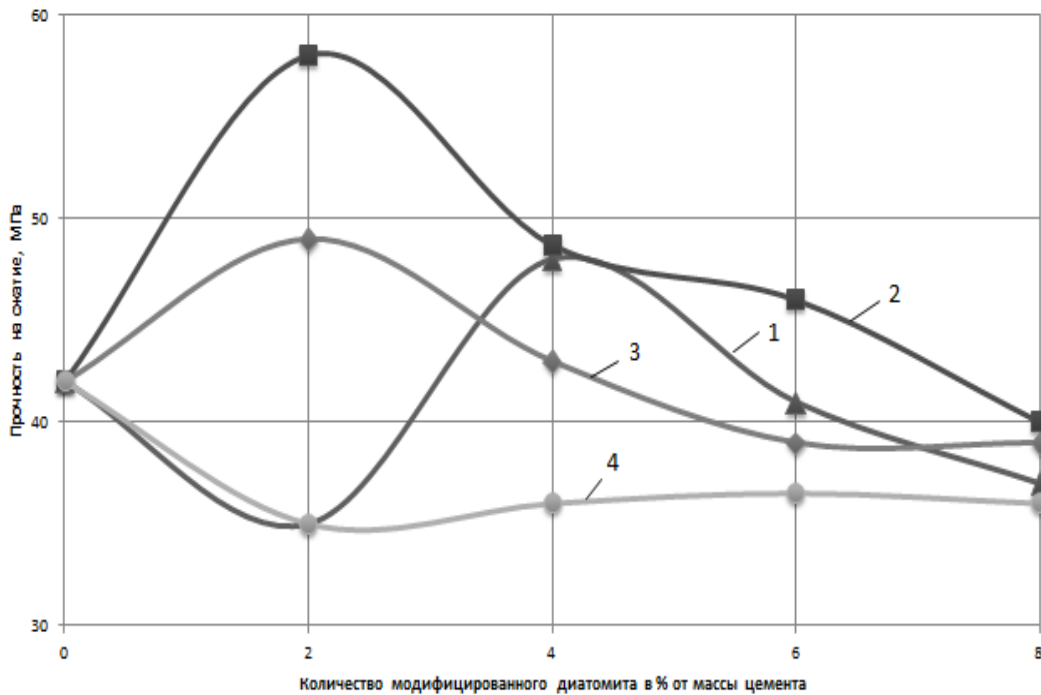


Рис. 3.2. Зависимость изменения прочности цементного камня от количества вводимого модифицированного диатомита и концентрации серной кислоты: 1 – 0%; 2 – 5%; 3 – 10%; 4 – 15%.

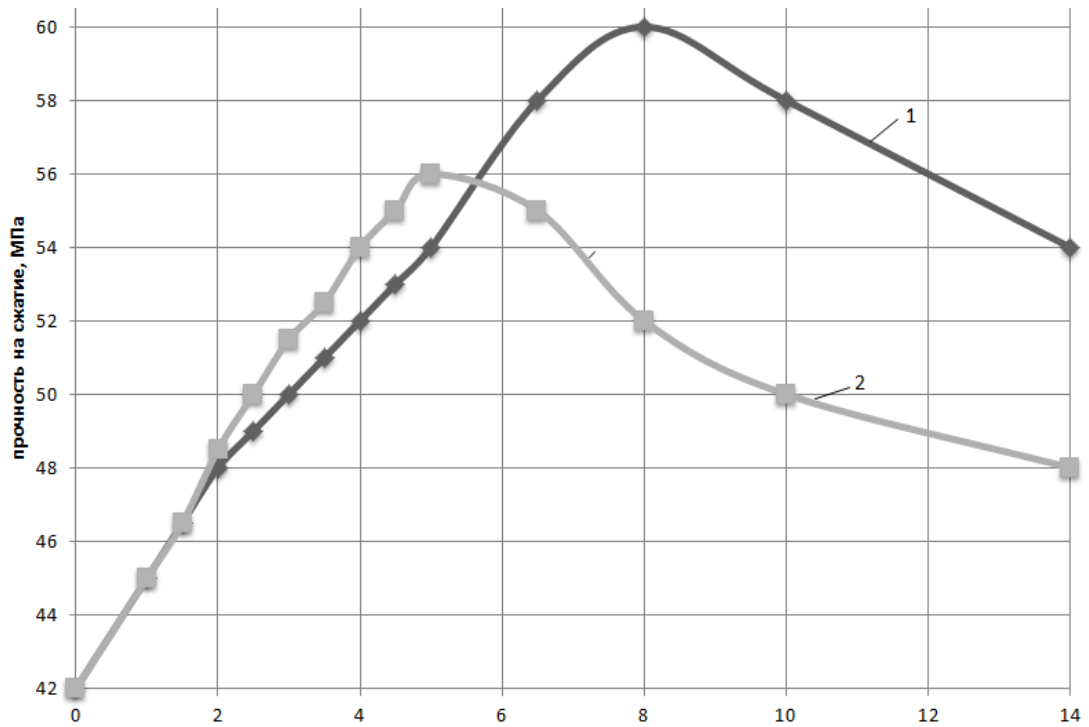


Рис. 3.3 – Зависимость изменения прочности цементного камня от концентрации раствора минеральных кислот: 1 – соляной (HCl); 2 – серной (H₂SO₄). Содержание диатомита 2% от массы цемента.

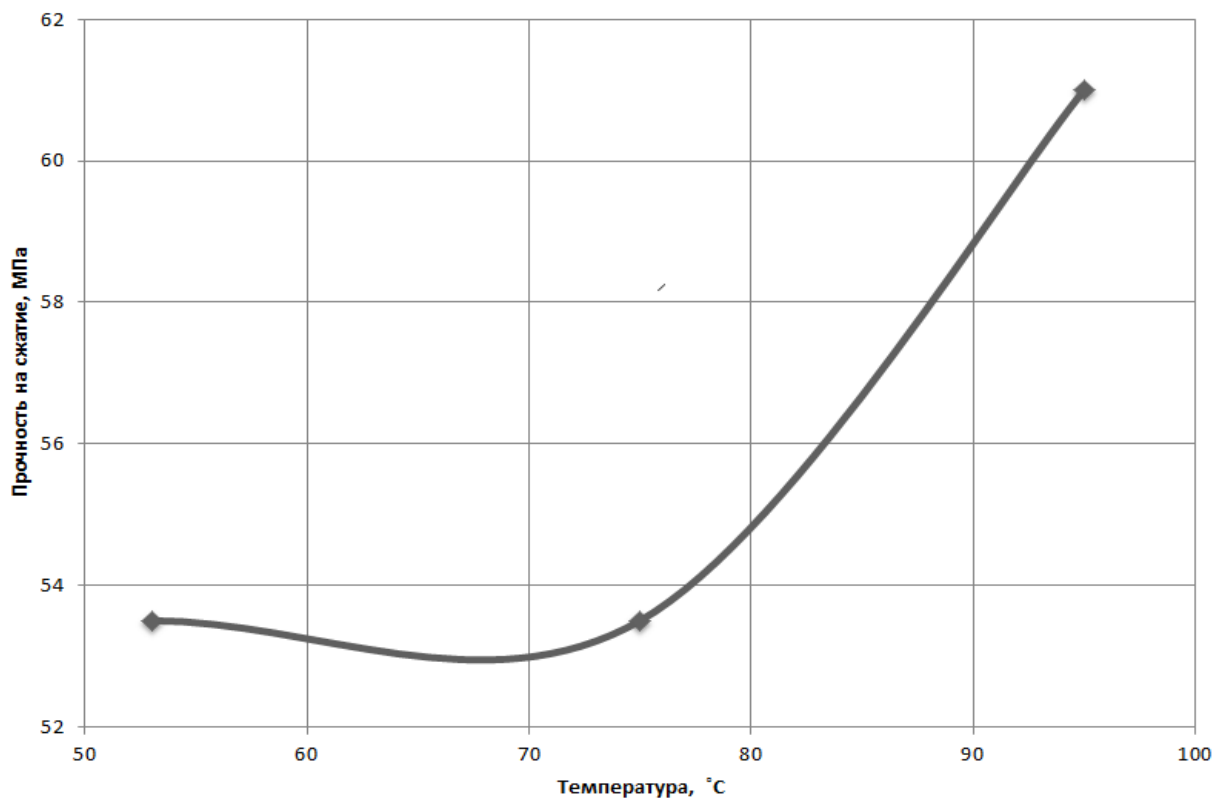


Рис. 3.4. Зависимость изменения прочности цементного камня от температуры модифицирования диатомита 6% раствором соляной кислоты.

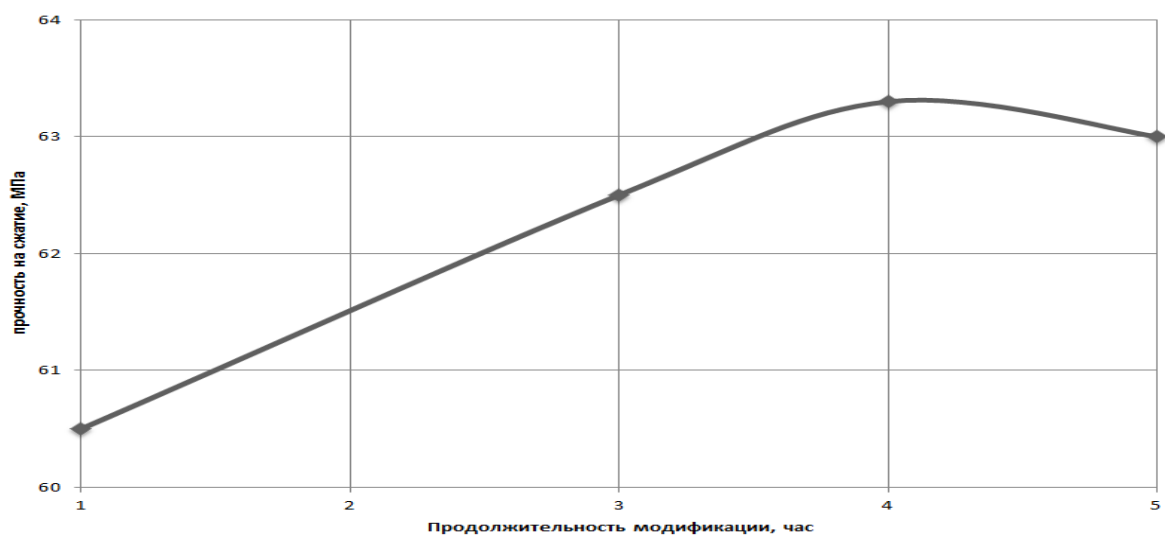


Рис. 3.5. Зависимость изменения прочности цементного камня от продолжительности процесса модифицирования диатомита 6% раствором соляной кислоты.

Для установления изменения состава диатомита в результате модифицирования минеральными кислотами, был проведен элементный анализ полученных продуктов (табл. 3.1).

Таблица 3.1

Химический состав и общая пористость диатомитов, модифицированных кислотами ($t = 95^{\circ}\text{C}$, 4 часа)

№ п/п	Модификатор	Водот-вердое отношение $m_{\text{ж}} : m_{\text{ТВ}}$	Состав, масс. %						Пористость, %
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	п.п.п	
1.	Диатомит немодифицированный	-	76,2	11,9	4,7	1,5	1,1	4,6	70
2.	Диатомит, модифицированный 6% раствором HCl	3 : 1	87,2	6,1	1,1	0,6	0,5	4,5	66
3.	Диатомит, модифицированный 5% раствором H ₂ SO ₄	3 : 1	85,9	8,1	1,4	0,5	0,5	3,6	67

Из данных, приведенных в табл. 3.1, видно, что в диатомитах, модифицированных кислотами малых концентраций (4-5 %), наблюдается резкое увеличение содержания оксида кремния по сравнению с природным диатомитом. Такое изменение состава можно объяснить следующим образом. В процессе модифицирования молекулы кислоты реагируют в первую очередь с компонентами диатомита, находящимися в виде свободных примесей или связанных с атомами кремния поверхности кремнезема, имеющими наиболее выраженные металлические свойства, оксидами щелочных и щелочноземельных металлов. В процессе взаимодействия образуются растворимые соединения, которые удаляются после модифицирования при промывании продукта. Поэтому в образцах, полученных посредством модифицирования минеральными кислотами, резко возрастает относительное содержание SiO_2 за счет уменьшения массовой доли других оксидов. Такое изменение химического состава диатомита в результате модифицирования отражают и ИК-спектры (рис. 3.6, 3.7). Интенсивность полос поглощения при 474 см^{-1} и в области $1000\text{-}1500 \text{ см}^{-1}$, относящихся к деформационным $\delta(\text{SiOH})$ и валентным ассиметричным $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$ колебаниям группы кремний-кислород, значительно возрастает после обработки диатомита кислотами малых концентраций (4-5%). При дальнейшем увеличении концентрации кислоты интенсивность полос поглощения в областях 1100 см^{-1} и 474 см^{-1} уменьшается, а отношение их интенсивностей возрастает, что связано, по-видимому, с разрушением структуры кристаллического кремнезема [68].

Изменение состояния поверхности диатомита после модифицирования оценивали кроме ИК-спектроскопии, по обменной емкости диатомита по отношению к ионам кальция. Результаты исследований, полученные при проведении модифицирования при температуре $93 - 95^\circ\text{C}$ и продолжительности процесса, равной 4 часа представлены на рис. 3.8. Максимальное число активных кислотных центров на поверхности диатомита образуется при модифицировании его 6-8% раствором соляной кислоты, что согласуется с показателями прочности.

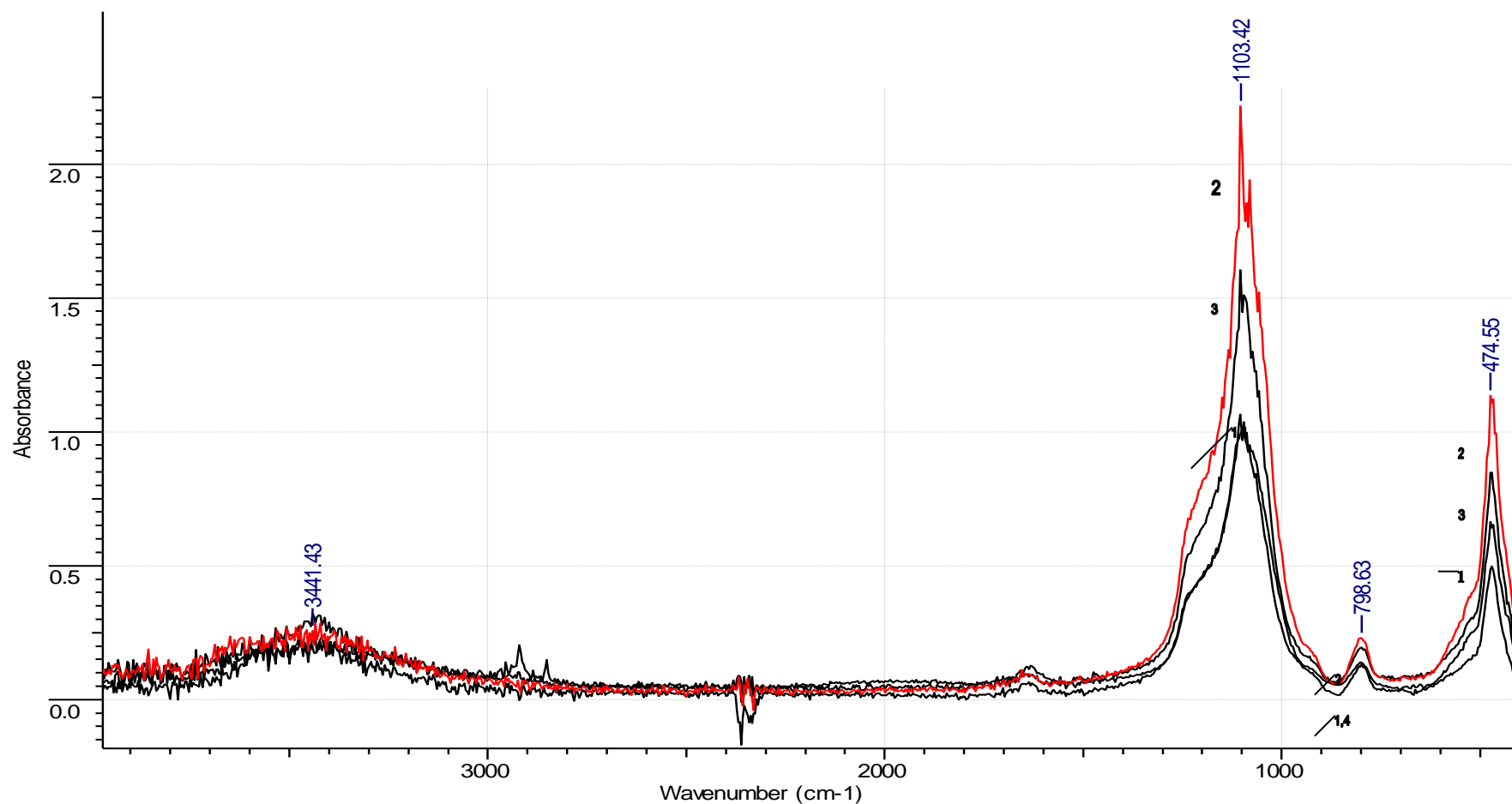


Рис. 3.6. ИК-спектры природного диатомита и диатомитов, модифицированных серной кислотой. 1 – диатомит немодифицированный; 2 – диатомит, модифицированный 5% раствором H_2SO_4 ; 3 – 10% раствором H_2SO_4 ; 4 – 15% раствором H_2SO_4

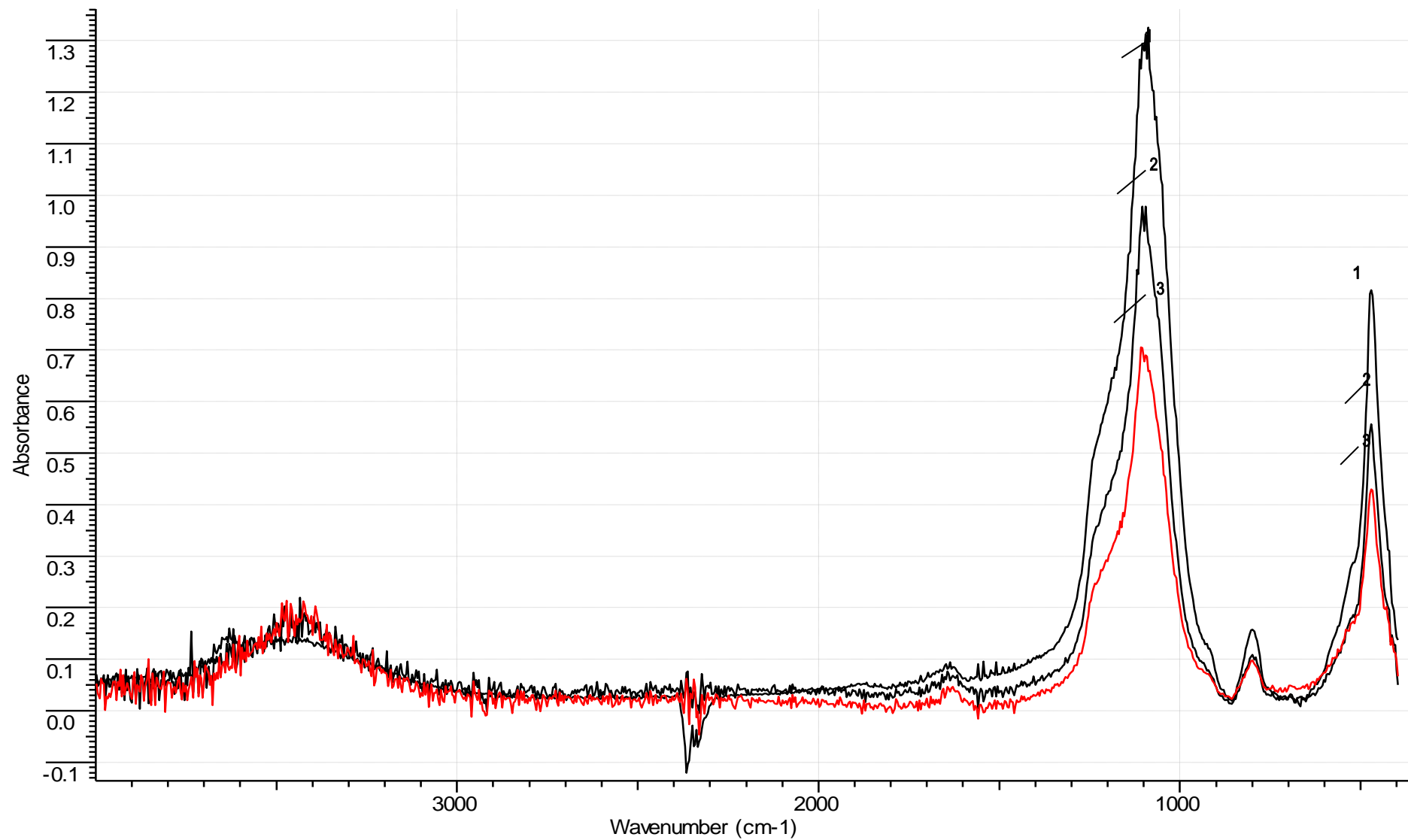


Рис. 3.7. ИК-спектры диатомита, модифицированного соляной кислотой. 1 – диатомит немодифицированный; 2 – диатомит, модифицированный 4% раствором HCl; 3 – 6% раствором HCl.

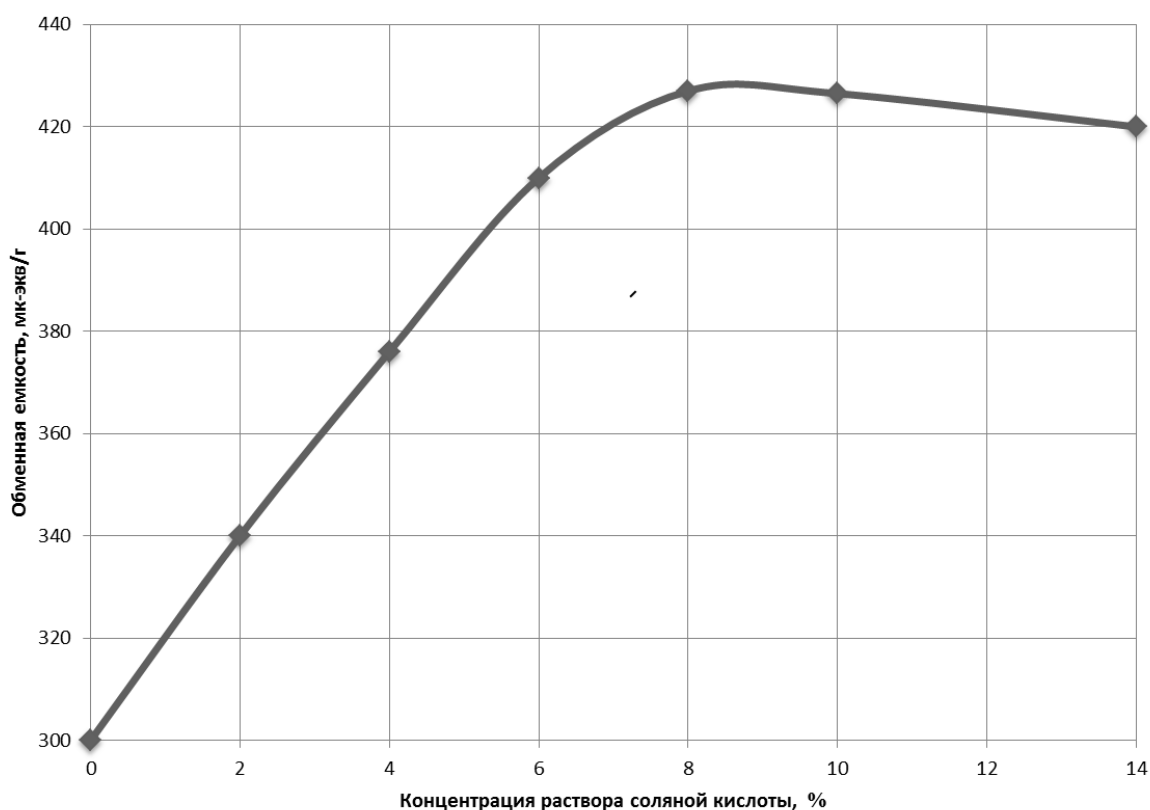


Рис. 3.8 Зависимость обменной емкости диатомита по отношению к ионам кальция от концентрации раствора соляной кислоты, используемой для модифицирования диатомита (продолжительность модифицирования – 4 часа, температура модифицирования – 93 – 95⁰С).

3.2.2 Модифицирование диатомита гидроксидом кальция.

При проведении исследований по разработке технологии модифицирования диатомита известью в качестве параметров, влияющих на процесс, были приняты кальциево-силикатный модуль ($\text{CaO} : \text{SiO}_2$), температура модифицирования и продолжительность модифицирования. Водотвердое отношение при модифицировании диатомита было принято из условия эффективности перемешивания и составило $m_{\text{ж}} : m_{\text{тв}} = 7 : 1$. В качестве оптимизируемого параметра технологии модифицирования рассматривали прочность наполненного цементного камня.

Экспериментальные исследования проведены с применением методов математического планирования эксперимента. В качестве матрицы планирования использовали план Коно, состоящий из 9 опытов.

Варьируемыми факторами служили: X_1 – кальцево-силикатный модуль ($\text{CaO} : \text{SiO}_2$); X_2 – температура модифицирования. Матрица планирования, рабочая матрица и результаты испытаний приведены в табл. 3.2.

После проведения испытаний и статистической обработки результатов эксперимента получено уравнение регрессии, связывающие изменение показателя прочности на сжатие испытанных образцов цементного камня от рассматриваемых факторов:

$$R = 57,3 + X_1 + 3,133X_2 - 5,2X_1^2 + 0,475X_1X_2 + 2,2X_2^2. \quad (3.1)$$

Графические зависимости изменения прочности на сжатие модифицированных композитов от величины кальцево-силикатного модуля и температуры модифицирования, построенные по уравнениям регрессии, приведены на рис. 3.9.

Таблица 3.2

Матрица планирования, рабочая матрица и результаты испытаний

№ опыта	Матрица планирования		Рабочая матрица		Прочность на сжатие, МПа
	X_1	X_2	Кальцево-силикатный модуль	Температура модифицирования, °С	
1	+1	+1	0,3	95	58,7
2	-1	+1	0,1	95	55,5
3	+1	-1	0,3	55	52,0
4	-1	-1	0,1	55	50,7
5	-1	0	0,1	75	51,5
6	+1	0	0,3	75	53,0
7	0	-1	0,2	55	56,0
8	0	+1	0,2	95	63,0
9	0	0	0,2	75	57,0



Рис. 3.9. Зависимости изменения прочности модифицированного цементного камня от величины кальциево-силикатного модуля и температуры модифицирования.

Анализ рис. 3.9 показывает, что оптимальный кальциево-силикатный модуль при модифицировании диатомита составляет 0,2, а оптимальная температура модифицирования диатомита – 95⁰С. Для лучшей демонстрации оптимальных параметров модифицирования диатомита сделаны разрезки в области температуры процесса, равной 95⁰С и значения кальциево-силикатного модуля, равного 0,2. Разрезки представлены на рис. 3.10 и 3.11.

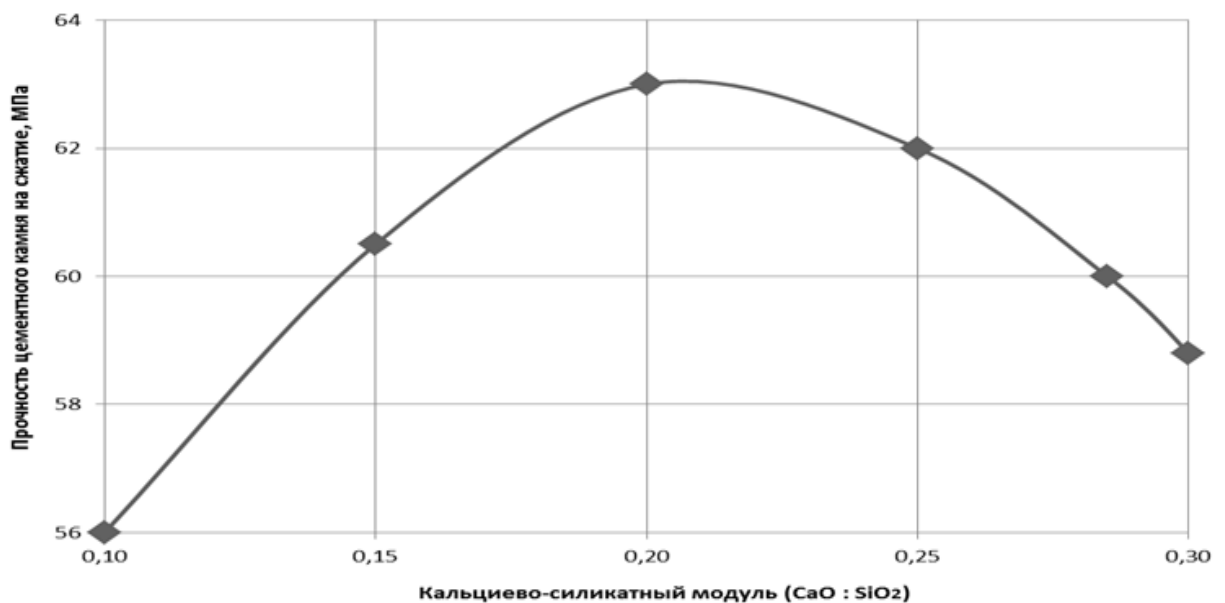


Рис. 3.10. Влияние кальциево-силикатного модуля при модифицировании диатомита гидроксидом кальция на прочность цементного камня на сжатие при температуре модифицирования 95⁰С.

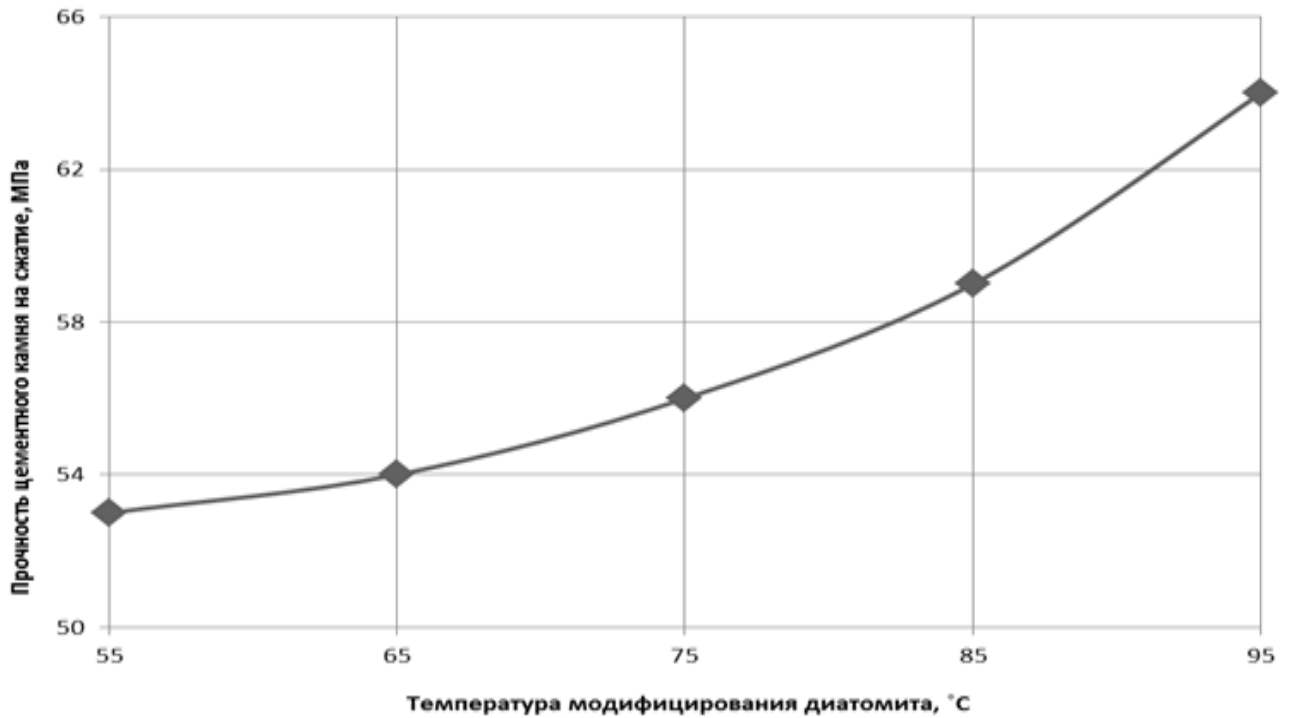


Рис. 3.11. Влияние температуры модифицирования диатомита гидроксидом кальция на прочность цементного камня на сжатие при кальциево-силикатном модуле 0,2

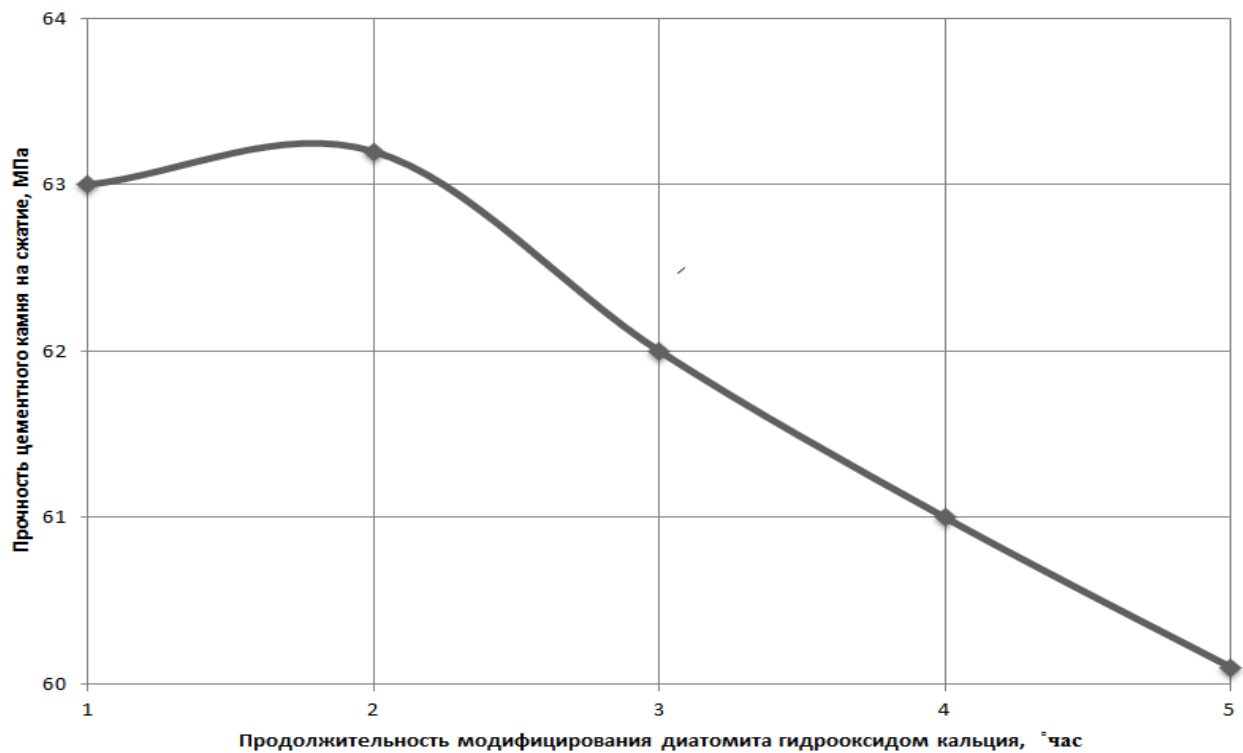


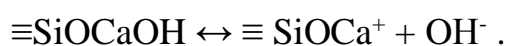
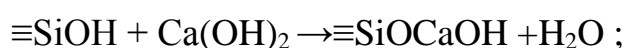
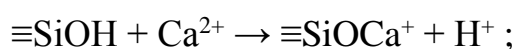
Рис. 3.12. Влияние продолжительности модифицирования диатомита гидроксидом кальция на прочность цементного камня на сжатие (температура модифицирования 95°С, кальциево-силикатный модуль 0,2)

Из рис. 3.12 видно, что оптимальная продолжительность модифицирования диатомита гидроксидом кальция составляет 2 часа.

Таким образом, оптимальные условия модифицирования диатомита гидроксидом кальция будут: соотношение жидкой и твердой фаз $m_{\text{ж}} : m_{\text{тв}} = 7 : 1$, температура модифицирования 95°C , продолжительность модифицирования 2 часа, кальциево-силикатный модуль $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 0,2$.

На втором этапе исследований важным являлось выявление изменений химического состава диатомита в результате модифицирования.

В связи с этим был проведен химический анализ диатомита немодифицированного и диатомита, модифицированного гидроксидом кальция. Как видно из данных, приведенных в табл. 3.3, по мере увеличения модуля ($\text{CaO} : \text{SiO}_2$) при модифицировании, в диатомите происходит увеличение относительного содержания CaO и уменьшение содержания SiO_2 и других оксидов, входящих в состав диатомита. Такие изменения связаны с тем, что на поверхности кремнезема происходит замена протона силанольной группы $\equiv\text{SiOH}$ на ион кальция, то есть происходит как бы замена части атомов кремния на поверхности на ионы кальция. Следовательно, можно сказать, что гидроксид кальция химически реагирует с кремнеземом диатомита. В результате такой реакции происходит замена ионом кальция только одного протона силанольной группы [3] и, следовательно, в водной среде поверхность кремнезема будет принимать положительный заряд:



Для установления изменений в структуре поверхности кремнезема, основной составляющей диатомита, проведен сравнительный ИК-спектральный анализ немодифицированного и модифицированного диатомита.

При анализе ИК-спектров использованы известные из химии данные и сведения, одинаковые по химическому составу и строению группы, составляющие различные соединения, поглощают в узком интервале частот,

называемых характеристическими или групповыми (такими группами в диатомите являются Si-O; O-H; Al-O; Ca-O; Si-O-Si и др.); колебания, при которых изменяются длины связей между отдельными атомами, называются валентными; если же изменяются углы между связями, то колебания называются деформационными.

На рис. 3.12 приведены ИК-спектры исходного диатомита и диатомита, модифицированного гидроксидом кальция, предварительно высушенного при 110°C. Полосы поглощения при 474 см⁻¹ (деформационные колебания), 798 см⁻¹ (валентные симметричные колебания) и полосы в области 1000 – 1200 см⁻¹ (валентные асимметричные колебания) на спектре немодифицированного диатомита относятся к Si-O - группе. Полосы поглощения в области 3470 см⁻¹ и 1630 см⁻¹ обусловлены валентными и деформационными, соответственно, колебаниями поверхностных O-H - групп, связанных с атомами кремния или кальция. Отнесение полос на ИК-спектрах приведено в соответствии [68, 71].

Таблица 3.3

Химический состав и общая пористость диатомитов, модифицированных гидроксидом кальция (t=95°C, 5 часов)

№ п/п	Мольное соотношение CaO : SiO ₂	Водотвердое отношение m _ж : m _{тв}	Состав, масс :						Порис- тость, %
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	п.п.п.	
1.	Диатомит немодифици- рованный	-	76,2	11,9	4,7	1,5	1,1	4,6	70
2.	0,1	5 : 1	74,9	7,7	3,0	9,8	1,2	3,4	63
3.	0,2	6,95 : 1	68,6	6,0	2,3	14,8	1,2	7,1	64
4.	0,3	5,3 : 1	62,5	5,6	2,0	18,9	1,2	9,8	63
5.	0,4	5,77 : 1	57,1	4,0	1,6	23,7	1,2	12,4	67

Следует отметить, что связь «катион-кислород» не дает никакой характеристической полосы, если катионом является Na⁺ или Ca²⁺ [71].

Поэтому о превращениях, протекающих при модифицировании поверхности кремнезема, можно судить лишь по изменениям интенсивности или частоты полос поглощения Si-O – групп.

Как видно из спектров, приведенных на рис. 3.13, с увеличением молярного соотношения CaO : SiO₂ при модифицировании диатомита на ИК-спектрах полученных образцов происходит уменьшение интенсивности полос поглощения при 474 см⁻¹ и в области 1000-1500 см⁻¹, относящихся к деформационным δ(≡SiOH) и валентным асимметричным V_{as}(≡Si-O-Si≡) колебаниям группы кремний-кислород. Это, вероятно, связано с тем, что по мере увеличения содержания Ca(OH)₂ в реакционной смеси при модифицировании происходит постепенное заполнение поверхности кремнезема ионами кальция, которое на ИК-спектрах модифицированных диатомитов выражается постепенным уменьшением интенсивности полос поглощения (≡Si-O)-групп. Об образовании гидросиликатов кальция на поверхности диатомита свидетельствуют и результаты термогравиметрического анализа. Полученные результаты в интервале температур от 100⁰C до 800⁰C для немодифицированного диатомита и диатомита, модифицированного гидроксидом кальция при мольном соотношении CaO : SiO₂ = 0,2 представлены на рис. 3.14.

Термогравиметрическая кривая немодифицированного диатомита имеет пологий вид, то есть при нагревании масса диатомита уменьшается постепенно. Это объясняется тем, что с его поверхности удаляется сначала небольшое количество физически сорбированной воды, а при более высоких температурах – силанольные группы. На термогравиметрической кривой диатомита, модифицированного гидроксидом кальция в области 650 – 750 ⁰C виден резкий скачок, который связан с превращением гидросиликата кальция в CaSiO₃ [136].

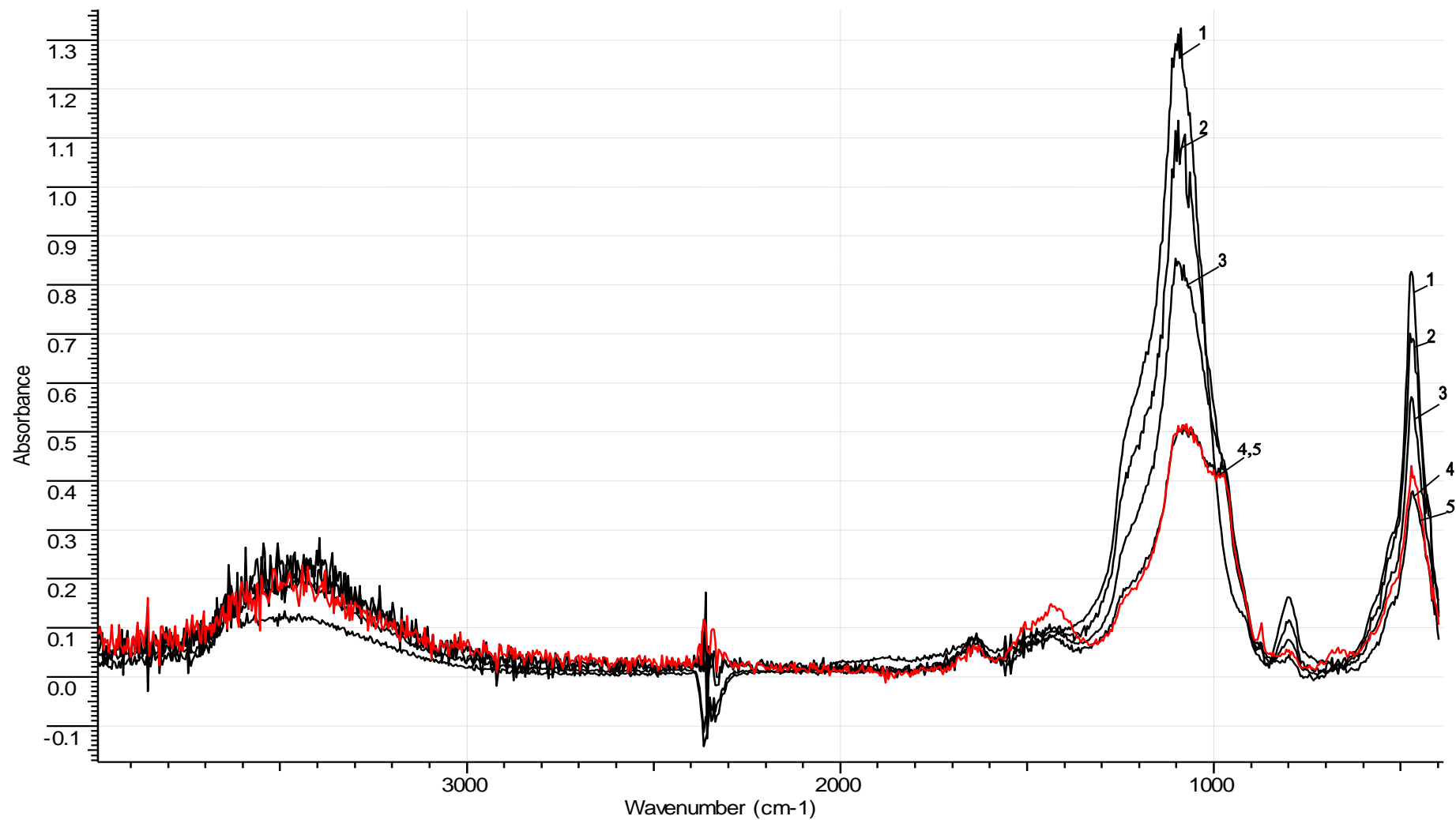


Рис. 3.13. ИК-спектры диатомита, модифицированного гидроксидом кальция. **1** – диатомит немодифицированный; модифицированный при соотношении CaO : SiO₂ **2** – 0,1; **3** – 0,2; **4** – 0,3; **5** – 0,4.

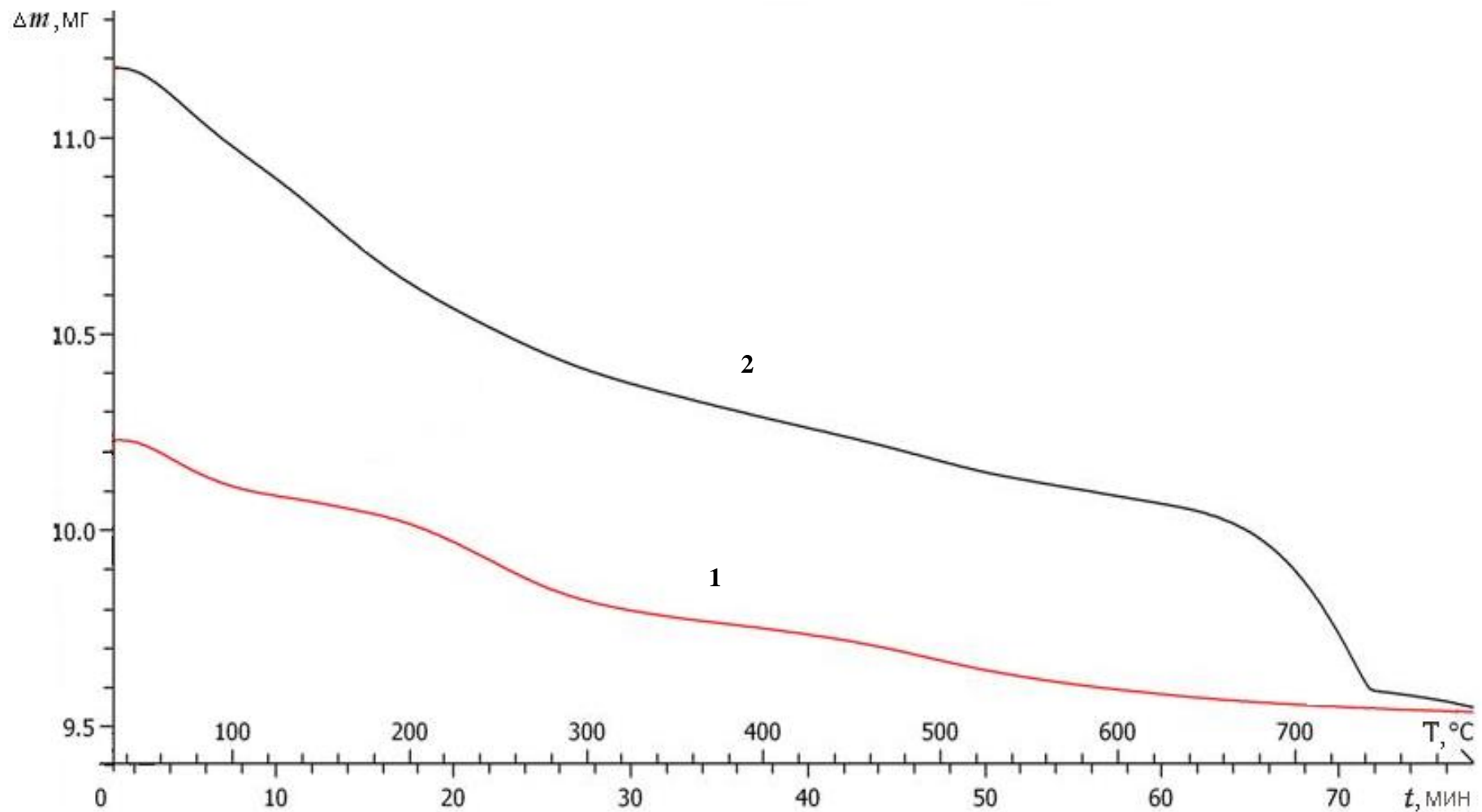


Рис. 3.14. Термогравиметрические кривые для **1** – диатомита немодифицированного, **2** – диатомита, модифицированного гидроксидом кальция при соотношении $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 0,2$.

Для установления эффективности модифицирования диатомита гидроксидом кальция было изучено влияние количества модифицированного диатомита на прочность цементного камня при сжатии. Результаты исследований приведены на рис. 3.15.

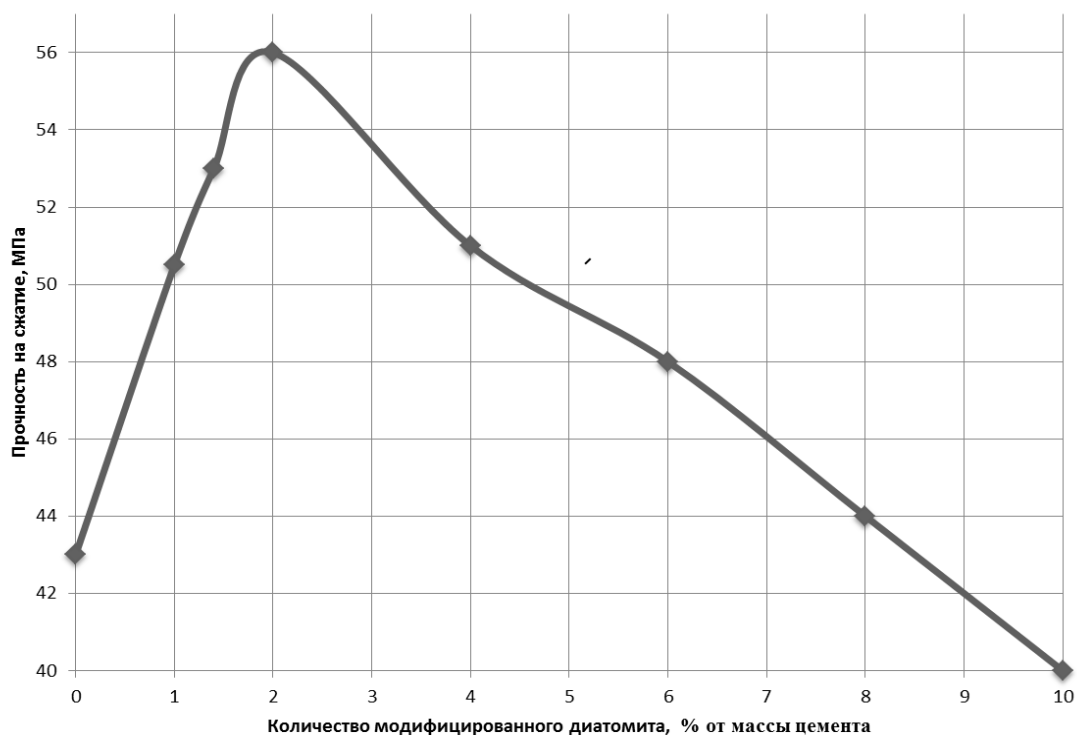


Рис. 3.15. Влияние количества диатомита модифицированного гидроксидом кальция в оптимальных условиях на прочность цементного камня при сжатии.

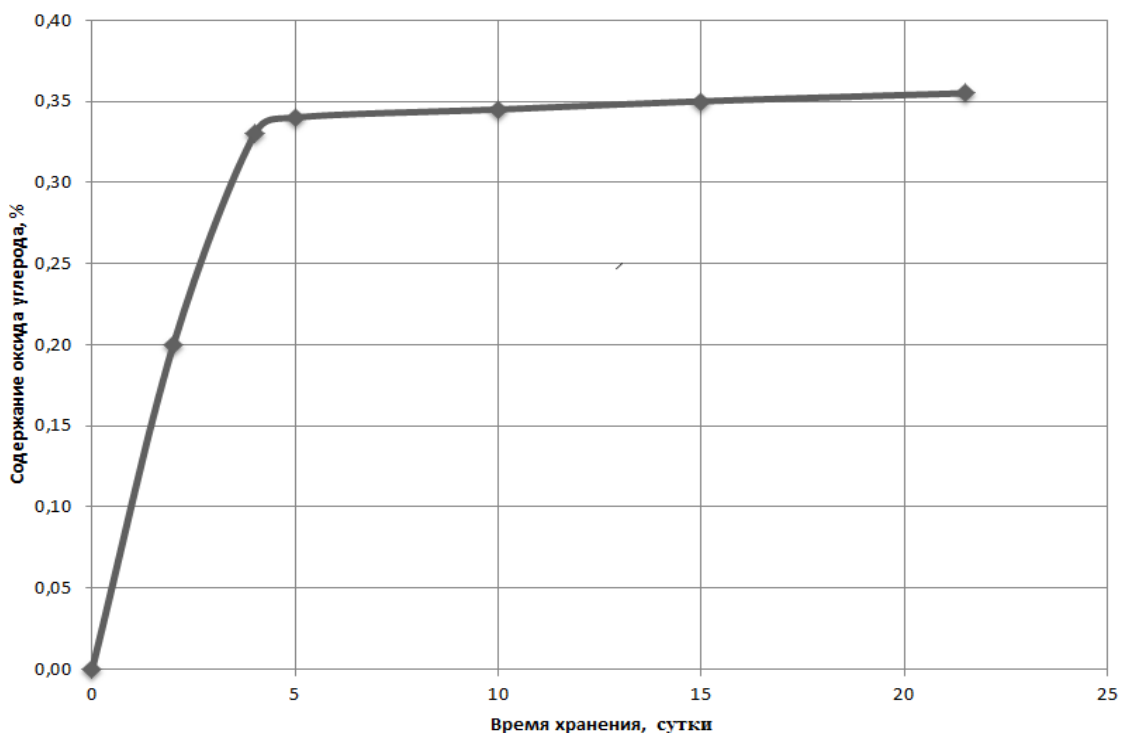
Из рис. 3.15 видно, что оптимальное количество диатомита модифицированного гидроксидом кальция составляет 2% от массы цемента. При этом прочность цементного камня при сжатии увеличивается на 30%.

Увеличение прочности цементных образцов в присутствии относительно небольших количеств модифицированного диатомита, по-видимому, связано, во-первых, с тем, что образовавшиеся при модифицировании диатомита частицы гидросиликата кальция могут служить центрами кристаллизации этого соединения из пересыщенного раствора, образующегося при гидратации основного составляющего цемента – трехкальциевого силиката. Во-вторых, увеличение прочности цемента при сжатии можно объяснить снижением общей пористости диатомита после

проведения модифицирования, вследствие частичного заполнения пор в результате хемосорбции $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на их поверхности.

Ранее было выявлено, что диатомит, модифицированный соляной кислотой, не теряет свою активность при хранении в течение длительного времени, в отличие от диатомита, модифицированного известью, который постепенно теряет свою активность, что может быть обусловлено карбонизацией поверхности указанного диатомита углекислым газом воздуха. С целью подтверждения данного предположения, было изучено изменение содержания карбонатов в модифицированном диатомите от продолжительности хранения. Для этого диатомит, модифицированный гидроксидом кальция, просушенный в вакууме при температуре около 100°C , разделили на две части. Одну часть диатомита хранили на воздухе, а другую часть поместили в плотно закрытые контейнеры. Анализ на содержание карбонатов в диатомите проводили через определенные промежутки времени. Полученные результаты испытаний приведены на рис. 3.16.

а)



б)

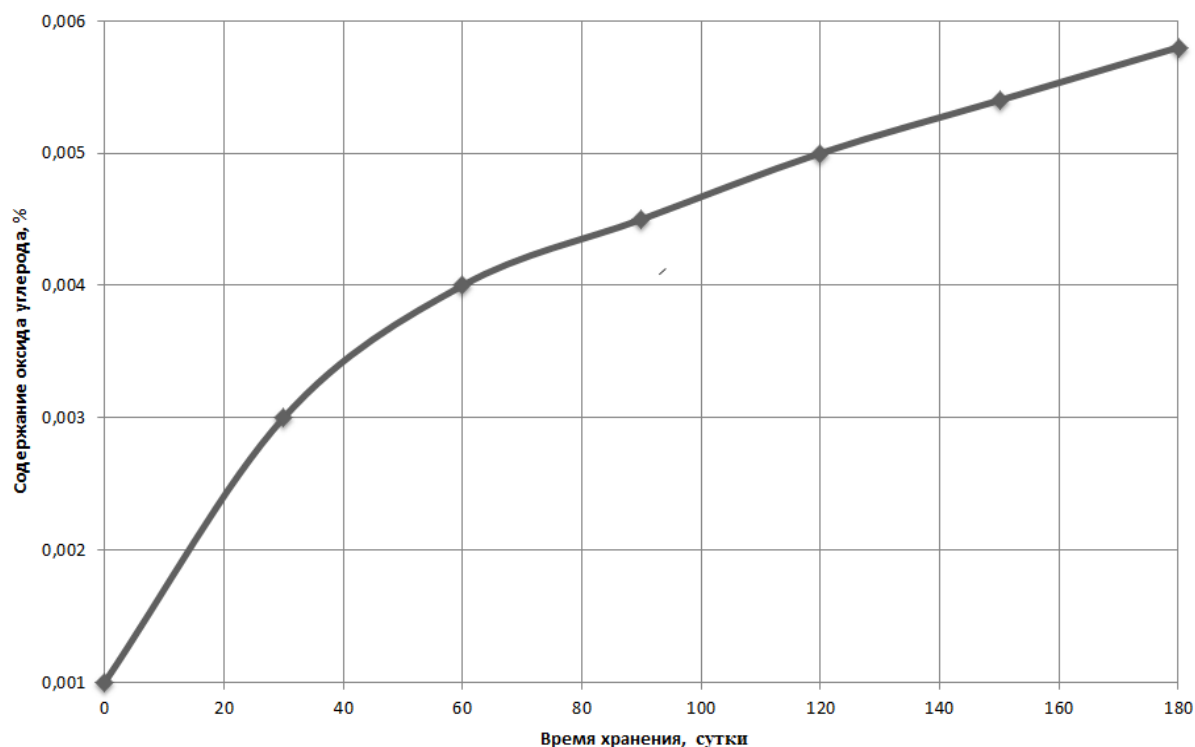


Рис. 3.16. Изменение содержания оксида углерода (IV) (% от массы диатомита) в диатомите, модифицированном гидроксидом кальция, от условий и времени хранения: а) на воздухе; б) хранение в закрытых контейнерах.

Из графических зависимостей следует, что при хранении модифицированного гидроксидом кальция диатомита на воздухе, относительное содержание оксида углерода (IV) в нем заметно увеличивается, и к восьмым суткам принимает значение 0,34% (рис. 3.16 а) и в дальнейшем изменяется незначительно. В то время как в диатомите, который хранили в плотно закрытых контейнерах, содержание оксида углерода (IV) за 180 суток изменилось незначительно и составляет 0,006% от массы цемента (рис. 3.16 б). Эти данные свидетельствуют о том, что на воздухе происходит карбонизация поверхности диатомита. Если диатомит после модифицирования гидроксидом кальция обработать углекислым газом в водной смеси, то его поверхность полностью карбонизируется. При этом содержание оксида углерода (VI) принимает максимальное значение и составляет 5,2% от массы диатомита. Полученные результаты указывают на то, что модифицированный гидроксидом кальция диатомит следует хранить в плотно закрытых контейнерах.

3.3 Разработка эффективной добавки к цементным смесям на основе диатомита модифицированного методом «сборки на поверхности».

В настоящее время для модифицирования цементных композитов используются наноразмерные структуры углерода, приводящие к значительному повышению прочностных показателей. Однако их широкое применение сдерживается рядом возникающих сложностей. В связи с этим, по нашему мнению, модифицирование поверхности частиц диатомита наноразмерными углеродными частицами позволит избежать существующих недостатков в нанотехнологии и получить новую упрочняющую добавку в цементные композиты.

Использование диатомита, модифицированного наноразмерными углеродными частицами, будет иметь ряд преимуществ по сравнению с использованием наноуглеродных частиц в чистом виде: низкая стоимость, отсутствие веществ стабилизаторов, поскольку получаемая добавка является агрегативно устойчивой, улучшение технологии получения бетона.

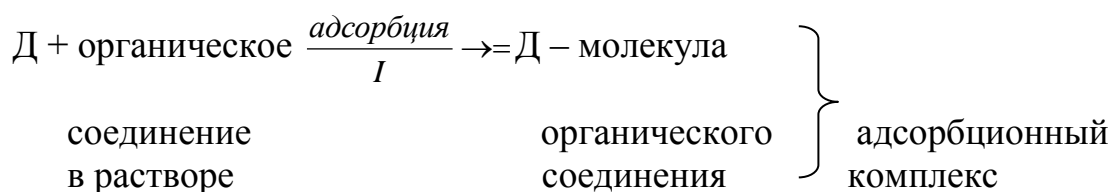
3.3.1 Технологический процесс модифицирования диатомита микрочастицами углерода.

Процесс модифицирования диатомита микрочастицами углерода проводится в три этапа. Принципиальная технологическая схема модифицирования диатомита микрочастицами углерода представлена на рис.3.17.

Первый этап модифицирования заключается в адсорбции органического соединения на поверхности диатомита.

После этого адсорбционный комплекс подвергают сушке (второй этап).

Высушенный адсорбционный комплекс подвергают термическому разложению в атмосфере инертного газа (N_2 , Ar, He) при температуре 360 – 370 °C (третий этап).



$\xrightarrow[\text{II}]{\text{сушка } 110^{\circ}\text{C}}$ → Термическое разложение адсорбированного органического соединения на поверхности диатомита в атмосфере инертного газа (N₂, Ar, He) при 360-370⁰C / (III)

Д – Сп } модифицированный микрочастицами углерода диатомит

Рис. 3.17. Принципиальная технологическая схема модифицирования диатомита микрочастицами углерода.

В лабораторных условиях технология модифицирования реализовывалась следующим образом. Пропитку диатомита углеродсодержащими веществами проводили по следующей методике: в трехгорлую колбу, снабженную перемешивающим устройством, помещали определенный объем воды, предварительно нагретой до 70 – 80 °С, и при перемешивании добавляли определенное количество модификатора.

После полного растворения модификатора и охлаждения раствора до комнатной температуры в полученный раствор добавляли расчетное количество диатомита и при дальнейшем перемешивании выдерживали в течение определенного времени при комнатной температуре. Продолжительность выдерживания смеси зависит от времени установления адсорбционного равновесия на границе фаз диатомит – раствор органического вещества. Водотвердое соотношение в полученной смеси $m_{\text{ж}} : m_{\text{тв}}$ было принято равным 3 : 1.

После завершения процесса адсорбции смесь охлаждали, осадок отфильтровывали на воронке Бюхнера при пониженном давлении (водоструйный насос), промывали на фильтре водой, а затем сушили в сушильном шкафу при температуре 110-115⁰С до постоянства массы.

Полученные образцы далее подвергали термической обработке, как в

атмосфере воздуха, так и в атмосфере азота. Процесс термоллиза проводили на установке, приведенной на рис. 3.18.

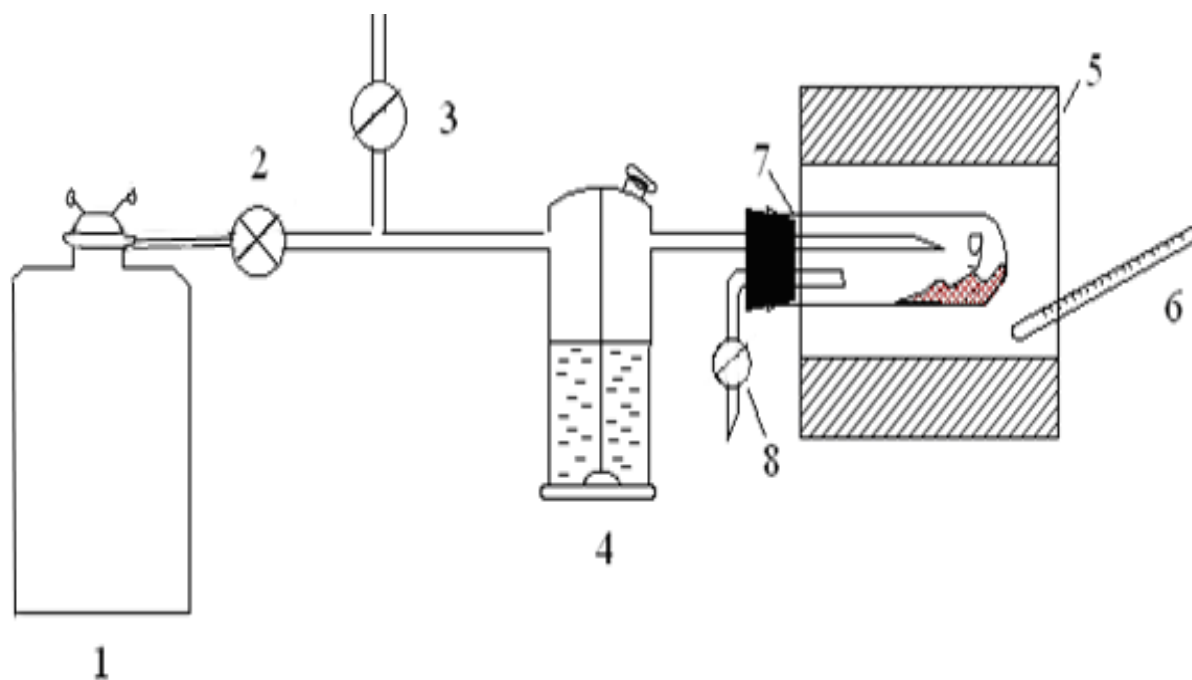


Рис 3.18. Установка для прокаливания диатомита в атмосфере азота: 1 – баллон с N_2 ; 2,3,8 – кран; 4 – склянка для промывания газов (склянка Тищенко); 5 – муфельная печь; 6 – термометр; 7 – реактор, 9 – образец.

Установка работает следующим образом. В реактор 7 помещают образец диатомита. Для вытеснения воздуха из реактора 7 азотом, открывают кран 8, а затем кран 2 для подачи из баллона 1 азота. Продувание системы азотом проводят в течение 5 минут, после чего краны 2 и 8 закрывают. Затем реактор 7 помещают в муфельную печь при заданной температуре и выдерживают определенное время.

Давление в реакторе регулируется с помощью крана 3. По завершению процесса кран 3 закрывают, а краны 2 и 8 открывают, чтобы по мере охлаждения прокаленный диатомит не взаимодействовал с кислородом атмосферы.

Затем полученный образец диатомита охлаждают в эксикаторе до комнатной температуры и в дальнейшем исследуют его физико-химические свойства.

3.3.2 Исследование возможности адсорбирования молекул модификаторов на поверхности диатомита.

Проведено модифицирование диатомита 1, 3, и 5% растворами крахмала, 1% раствором КМЦ, 1% раствором ПВС, 2% раствором ПЭГ 20000. Установление возможности адсорбирования молекул модификаторов на поверхности диатомита проведено методом ИК-спектроскопии (рис. 3.19-3.23), а также методом адсорбционного анализа. ИК-спектры поглощения снимали на приборе «IRAffinity-1» (Schimadzu) в таблетках КВг. Для того, чтобы можно было проводить сравнительный анализ по полученным ИК-спектрам образцов, массовое содержание диатомита в таблетке КВг поддерживалось постоянным.

Как известно, одинаковые по химическому составу и строению группы, составляющие различные соединения, поглощают в узком интервале частот, называемых характеристическими или групповыми. Такими группами в диатомите являются Si-O; O-H; Al-O; Ca-O; Si-O-Si и др. На ИК-спектре диатомита полосы поглощения при 474 см^{-1} (деформационные колебания), 798 см^{-1} (валентные симметричные колебания) и полосы в области $1200\text{-}1000\text{ см}^{-1}$ (валентные асимметричные колебания) относятся к Si-O - группе. Полосы поглощения в области 3470 см^{-1} и 1630 см^{-1} обусловлены валентными и деформационными соответственно колебаниями поверхностных O-H-групп, связанных с атомами кремния или кальция. Отнесение полос на ИК-спектрах приведено в соответствии с [68, 71].

В ИК-спектрах крахмалов наблюдаются широкие полосы поглощения валентных колебаний гидроксильных групп. В области 3400 см^{-1} расположена широкая и интенсивная полоса валентных колебаний связанных OH-групп. Полосы при $1400\text{-}1450\text{ см}^{-1}$ обусловлены колебаниями плоских деформационных колебаний СН-групп. В интервале частот $1170\text{-}1270\text{ см}^{-1}$ появляется полоса симметричных колебаний -C-O-C- группы, в области $1100\text{-}1000\text{ см}^{-1}$ и $1050\text{-}850\text{ см}^{-1}$ находятся полосы колебаний кольца и скелета

молекул, соответственно [69].

В ИК-спектрах карбоксиметилцеллюлозы, также как и в спектрах крахмалов, наблюдаются широкие полосы поглощения в области 3400 – 3600 см^{-1} , обусловленные колебанием связанных ОН-групп, присутствуют деформационные колебания С-Н групп, а также полосы колебаний кольца и скелета молекулы. Для производных целлюлозы, а, в частности, карбоксиметилцеллюлозы, характерны валентные колебания С=О групп в области 1750-1760 см^{-1} [9].

Согласно литературным данным [116], в ИК-спектре поливинилового спирта наблюдается широкая полоса на 3100-3600 см^{-1} , обусловленная валентными колебаниями О-Н-связей взаимодействующих гидроксильных групп. Различают четыре типа деформационных колебаний: 1) ножничные, 2) маятниковые, 3) веерные, 4) крутильные. Ножничные колебания наблюдаются около 1465 см^{-1} и им можно сопоставить соответствующую полосу в ИК-спектре пропускания ПВС. Маятниковые колебания проявляются в области 720-770 см^{-1} . Веерные и крутильные колебания -СН₂-групп в углеводородах расположены в спектральной области 1150-1350 см^{-1} . Полосы поглощения с максимумами на 1094 и 1330 см^{-1} можно отнести к деформационным колебаниям О-Н и валентным колебаниям связи С-О вторичного спирта, каковым является ПВС.

В ИК-спектре полиэтиленгликоля наблюдается полоса поглощения – О-Н группы с частотой 3434 см^{-1} . Интенсивная полоса поглощения валентных колебаний -С-Н групп полимерной цепочки и деформационные колебания -С-Н находятся при 1478, 1366, 1348 см^{-1} , валентные колебания связи С-О в -С-ОН группе при 1152 и 1117 см^{-1} [70].

Как видно на представленных спектрах (рис. 3.19 – 3.23) ряд полос поглощения, являющихся характеристическими для крахмала, карбоксиметилцеллюлозы, поливинилового спирта, а также полиэтиленгликоля, на соответствующих спектрах модифицированных диатомитов не наблюдаются. Данный факт, по-видимому, связан с их

попаданием в те же области, что и характеристические полосы поглощения колебания и ОН-групп поверхности кремнезема. В то же время удается идентифицировать полосы поглощения в области 1170-1270 см⁻¹ и 1050-850 см⁻¹, обусловленные симметричными колебаниями - С-О-С, С-О спиртовой группы, и скелета молекулы, соответственно. На приведенных спектрах модифицированных диатомитов обнаруживаются используемые в разработанной нами методике модифицирующие агенты. Итак, ИК-спектральный анализ показал, что на поверхности диатомита действительно происходит адсорбция молекул выбранных органических веществ.

Известно [43], что молекулы адсорбтива адсорбируясь на поверхности кремнезема, блокируют активные адсорбционные центры. Следовательно, изучая адсорбцию известного вещества, выбранного в качестве стандартного, можно выявить, во-первых, наличие адсорбции молекул модификаторов, и, во-вторых – степень блокирования активных центров адсорбента. В связи с этим проведено изучение адсорбционной способности немодифицированного диатомита и диатомита модифицированного раствором крахмала (табл. 3.4, рис. 3.24, 3.25). В качестве адсорбтива выбран метиленовый голубой, количество которого, поглощенного из раствора навеской исследуемого образца диатомита, принято за меру активности.

Таблица 3.4

Адсорбция метиленового голубого на диатомитах

№	Образец диатомита	Γ_{∞} , мг/г	$S_{уд}$ м ² /г	K_L	r_{xy}
1.	Диатомит модифицированный	38,5	76,48	0,24	0,994
2.	Диатомит модифицированный 1 % раствором крахмала	37,0	73,49	0,897	0,999

Примечание: Γ_{∞} – предельная адсорбция, K_L – константа уравнения Ленгмюра, отвечающая максимальной теплоте адсорбции, r_{xy} – коэффициент корреляции, $S_{уд}$ – удельная поверхность.

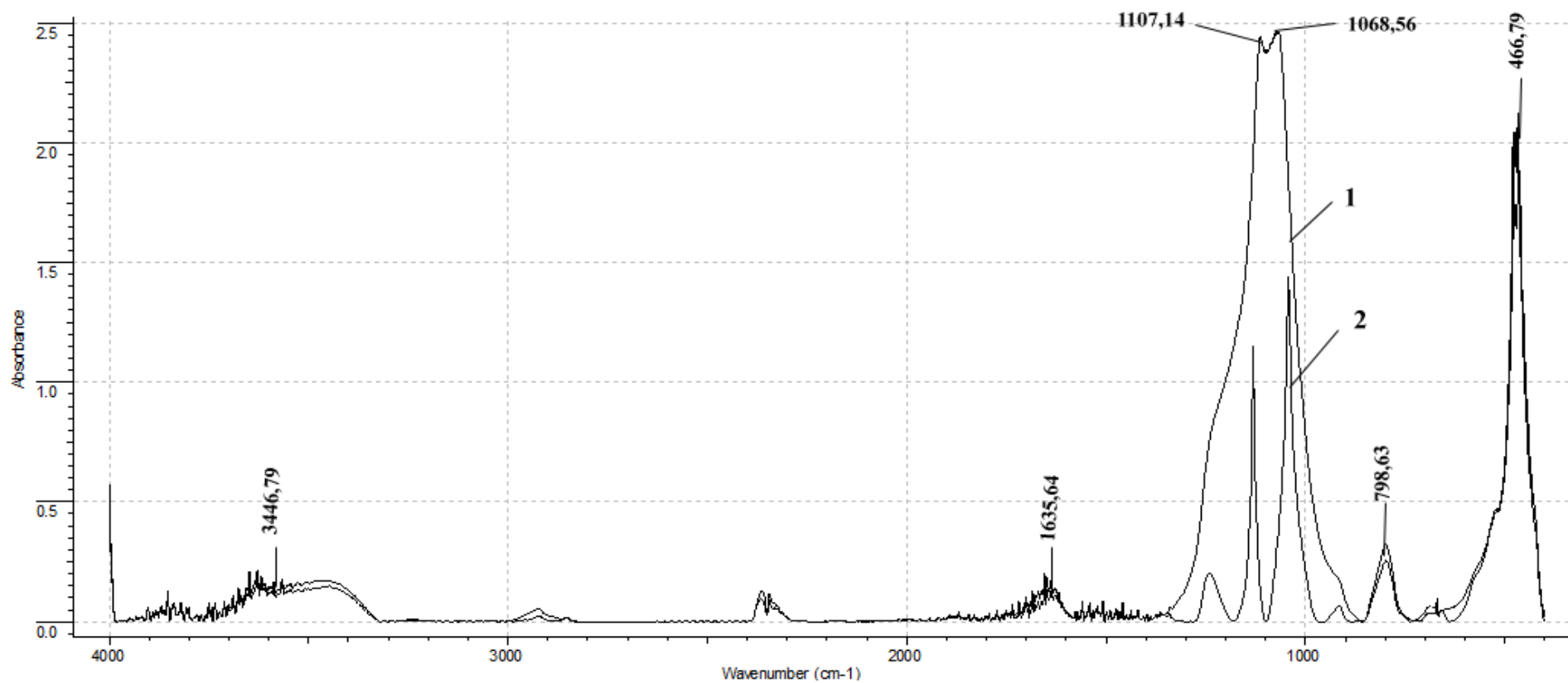


Рис. 3.19. ИК-спектры диатомита: 1 – немодифицированного, 2 – модифицированного 5% раствором крахмала.

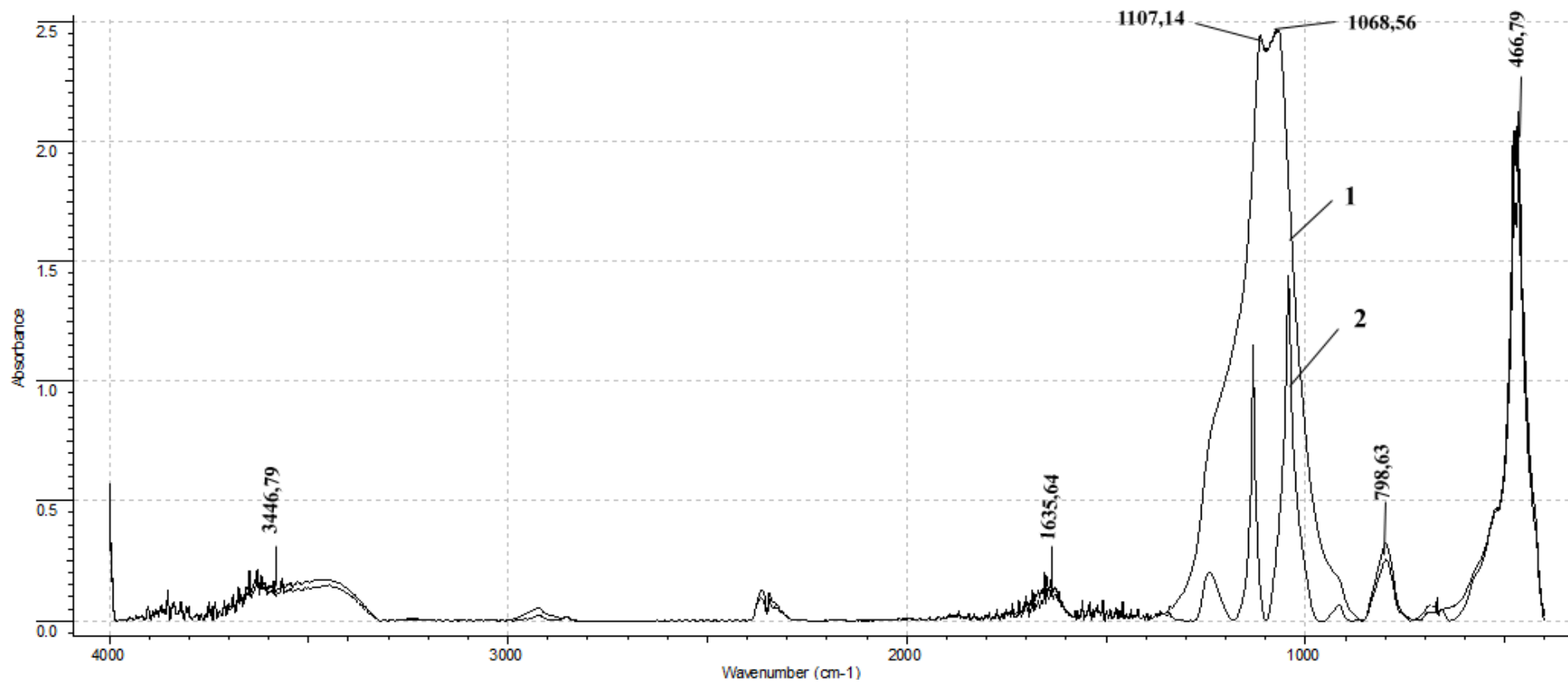


Рис. 3.20. ИК-спектры диатомита: **1** – немодифицированного; **2** – модифицированного 5% раствором крахмала.

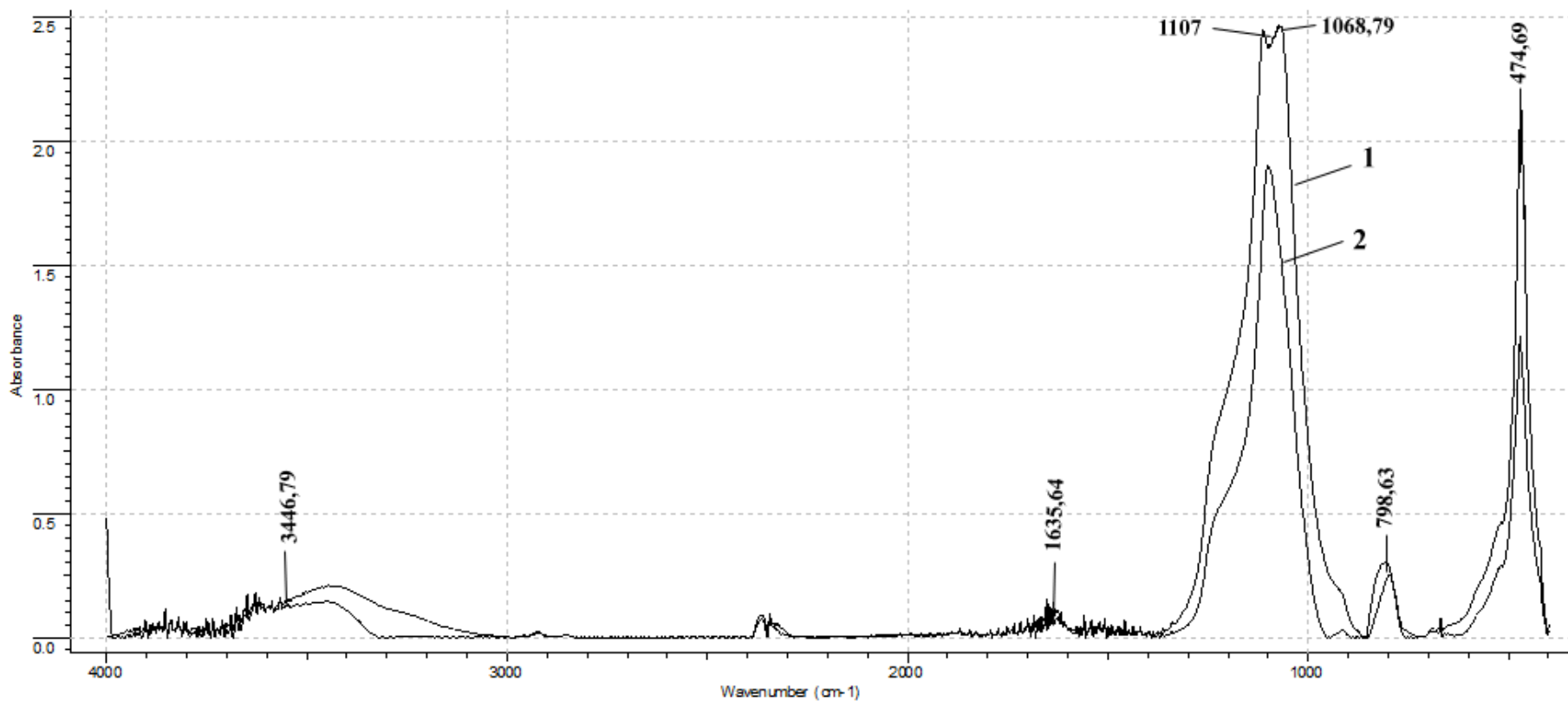


Рис. 3.21. ИК-спектры диатомита: 1 – немодифицированного; 2 – модифицированного 1% раствором карбоксиметилцеллюлозы.

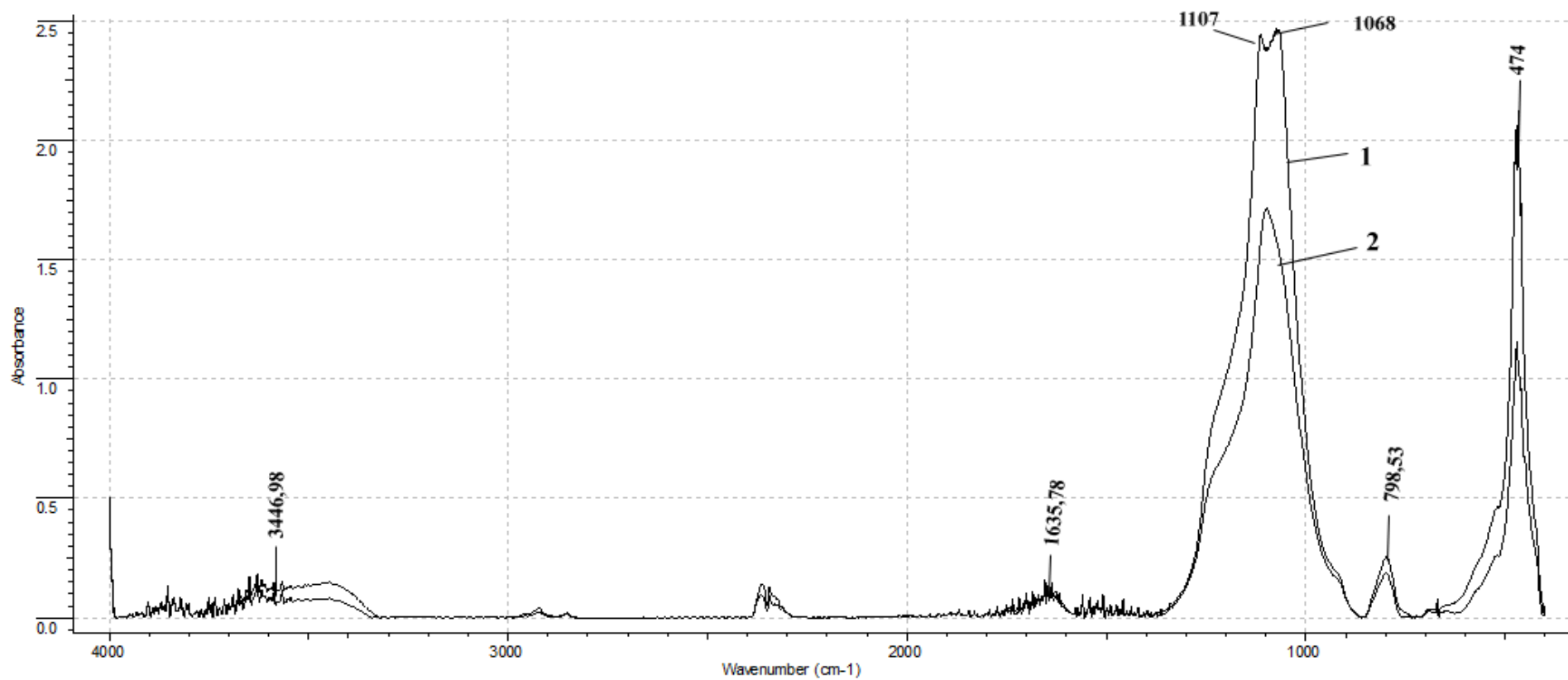


Рис. 3.22. ИК-спектры диатомита: 1 – немодифицированного; 2 – модифицированного 1% раствором поливинилового спирта.

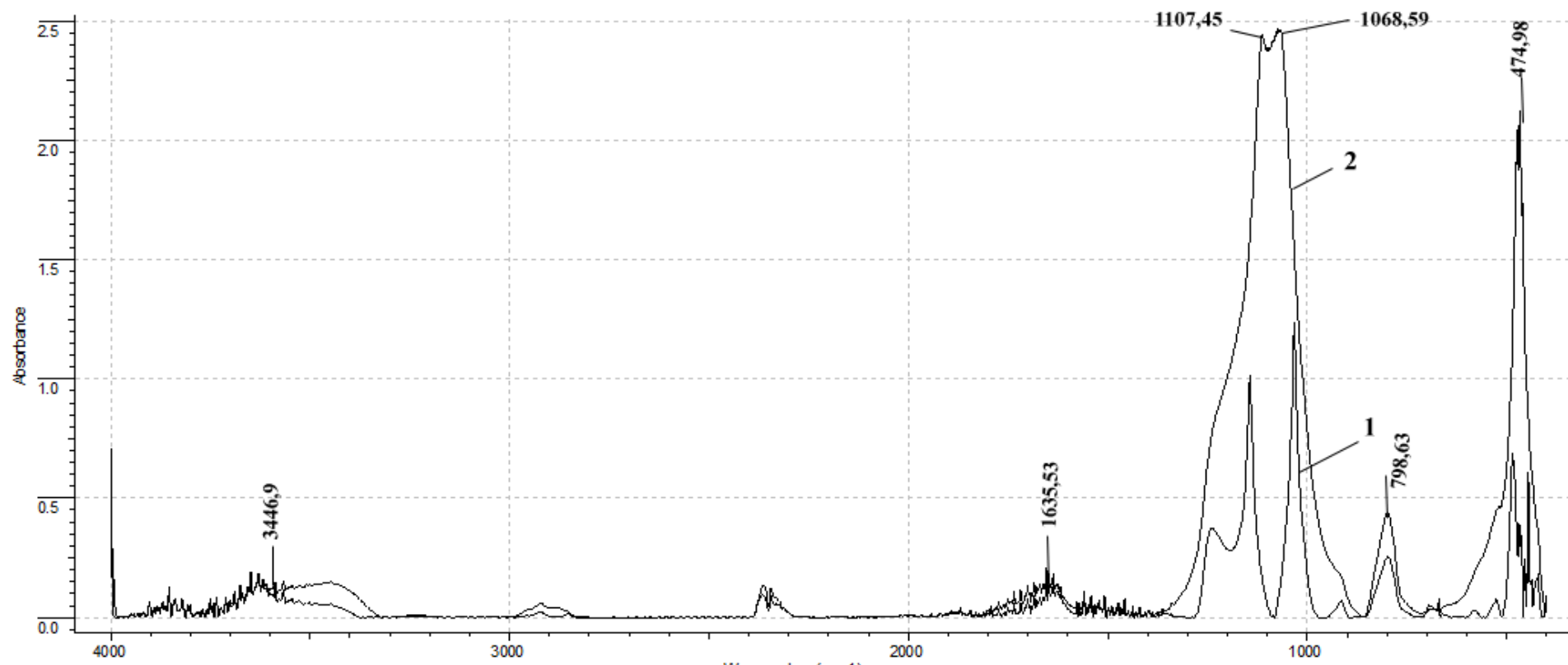
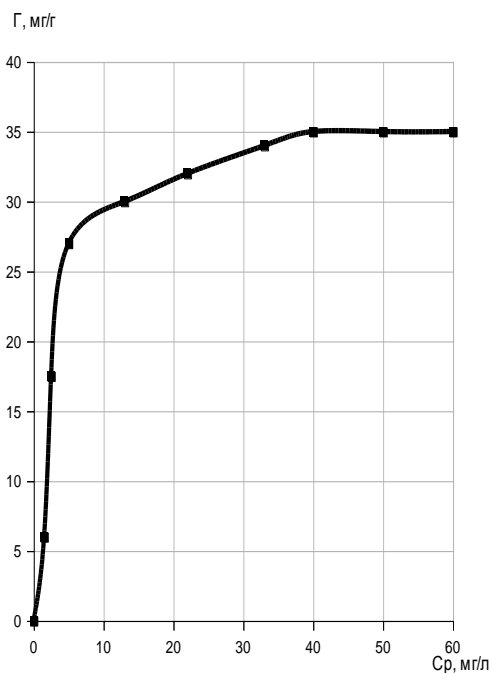
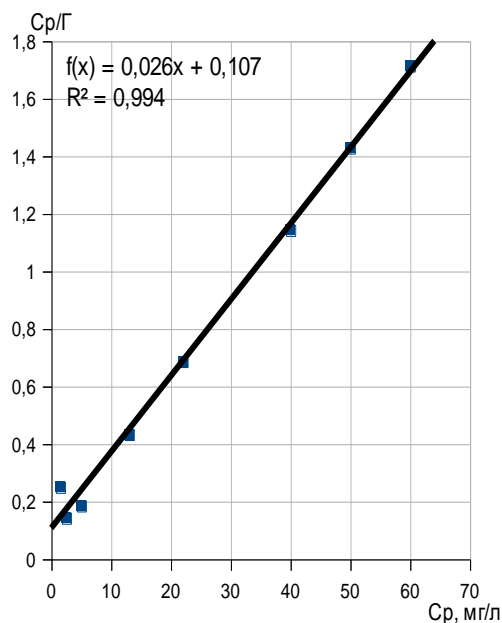


Рис. 3.23. ИК-спектры диатомита: 1 – немодифицированного; 2 – модифицированного 2% раствором полиэтиленгликоля.

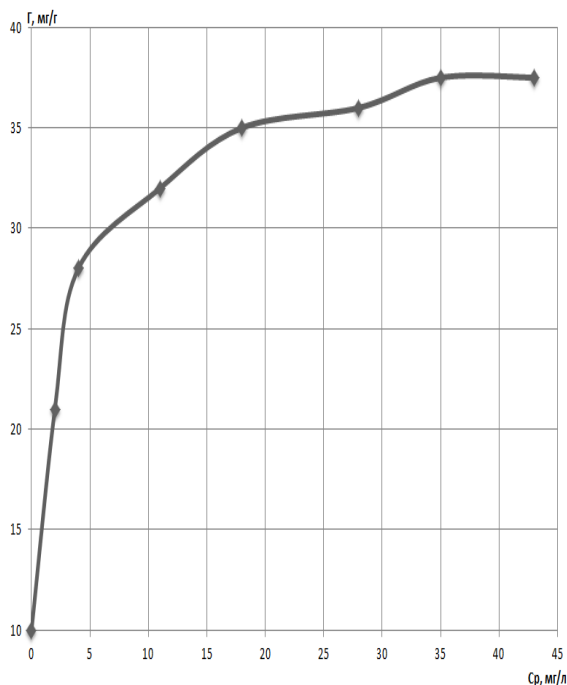


а)

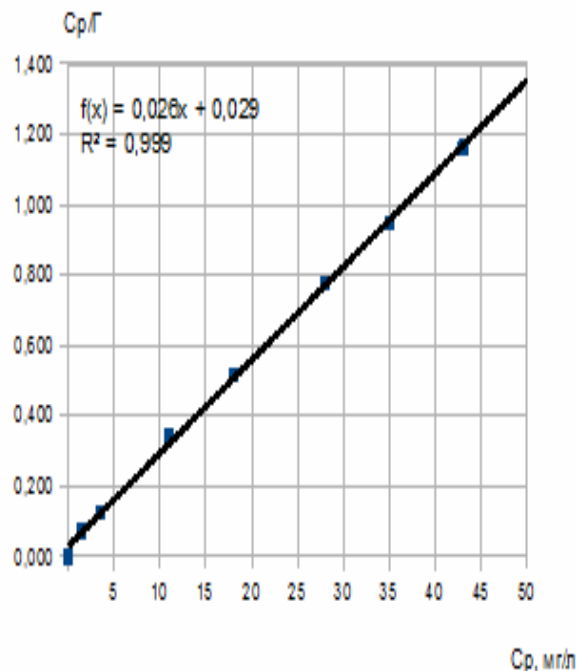


б)

Рис. 3.24. Изотерма ($t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$) адсорбции метиленового голубого на немодифицированном диатомите (а) и в координатах линейризации (б).



а)



б)

Рис. 3.25. Изотерма ($t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$) адсорбции метиленового голубого на диатомите предварительно модифицированном 1% водным раствором крахмала (а) и в координатах линейризации (б).

Из данных табл. 3.4 видно, что в результате модифицирования поверхности диатомита снижаются значения предельной адсорбции и удельной поверхности диатомита, то есть уменьшается адсорбционная активность. Уменьшение удельной поверхности диатомита четко указывает на адсорбцию молекул модификатора поверхностью частиц диатомита, а также на блокировку активных центров диатомита, степень которой зависит от количества и природы модификатора.

Таким образом, проведенные исследования позволяют утверждать, что молекулы выбранных нами модификаторов действительно адсорбируются на поверхности диатомита, блокируют основные активные центры на его поверхности.

3.3.3 Исследование состава и структуры диатомита модифицированного микрочастицами углерода.

С целью установления факта получения наноразмерных частиц, состоящих главным образом из углерода, на поверхности диатомита, было проведено изучение термического разложения выбранных органических веществ, адсорбированных диатомитом, как в атмосфере воздуха, так и в атмосфере азота.

Процесс термолиза проводили как на воздухе, так и в атмосфере азота при температуре 360-400 °С в течение 2 часов. В выбранных условиях, как известно [137], происходит полное разложение большинства органических соединений.

Для установления изменения состава и структуры поверхности диатомита в ходе его модифицирования и прокаливания в атмосфере азота был проведен ряд исследований с использованием следующих методов анализа: оптическая микроскопия, ИК-спектральный анализ, электронная микроскопия, химический анализ, адсорбционный анализ.

Анализ поверхности модифицированного диатомита, до и после термолиза, проводили методом оптической микроскопии на микроскопе «Nikon Eclipse LV 150» при пятисоткратном увеличении, используемого для исследования микроструктуры поверхности.

Полученные результаты испытаний приведены на рис. 3.26 – 3.31.

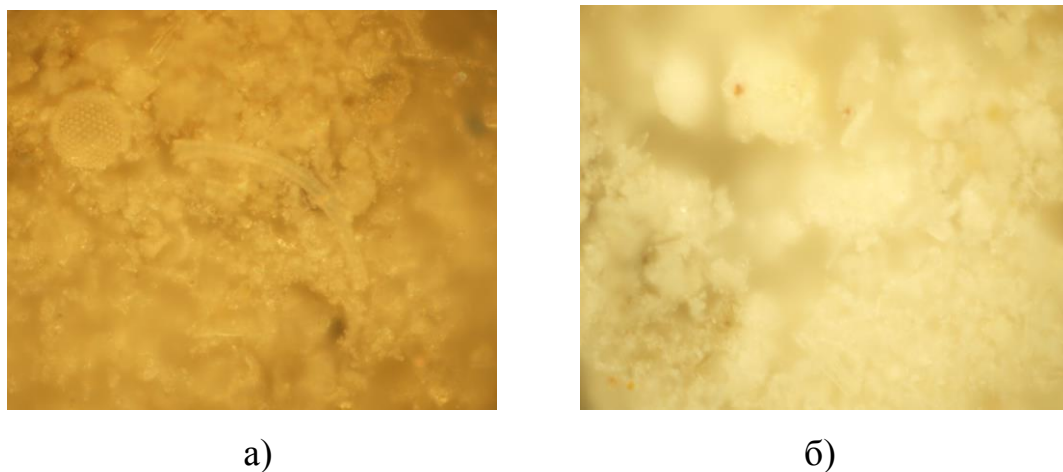


Рис. 3.26. Микроснимки поверхности диатомита: а) исходный диатомит; б) исходный диатомит, прокаленный в атмосфере азота.

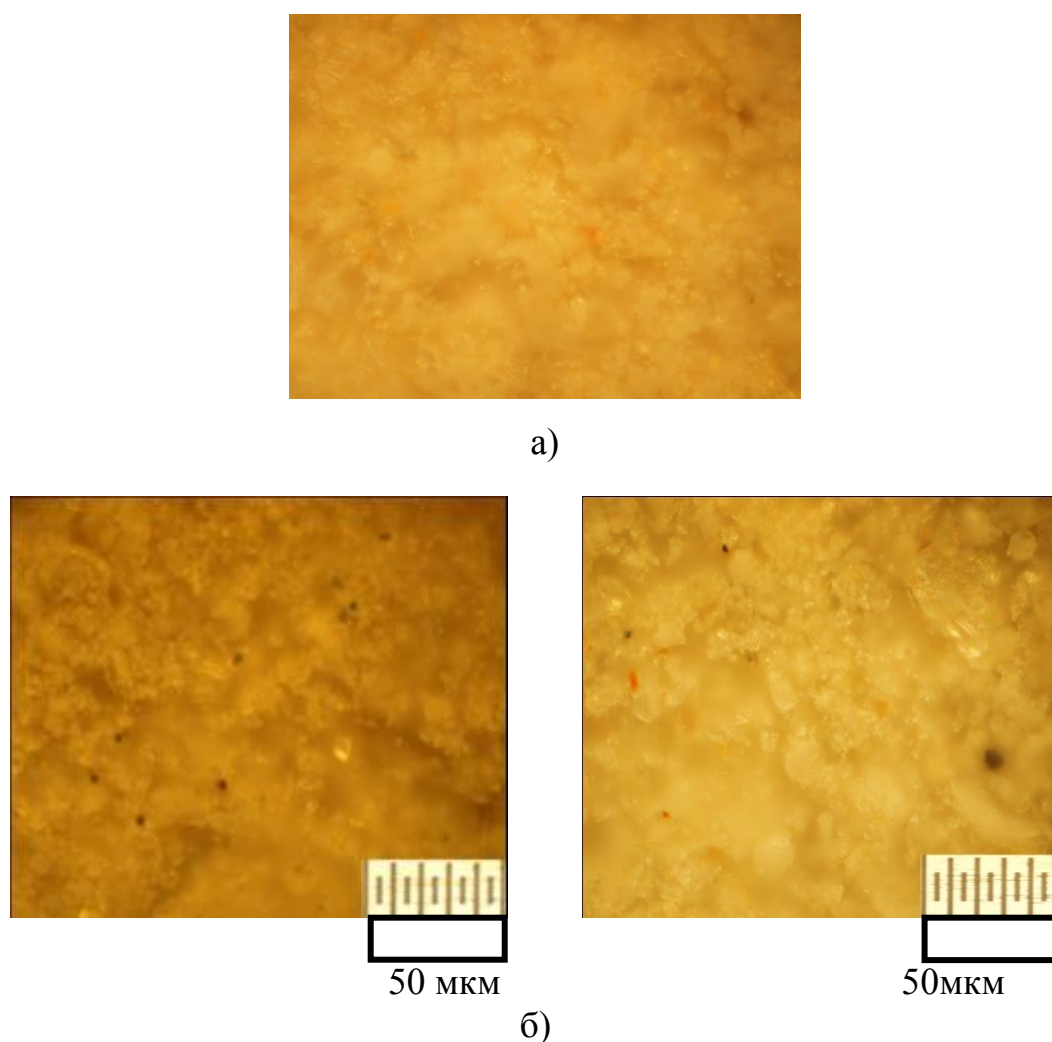


Рис. 3.27. Микроснимки поверхности модифицированного диатомита: а) диатомит, модифицированный 1% раствором крахмала и прокаленный в атмосфере воздуха; б) диатомит, модифицированный 1% раствором крахмала и прокаленный в атмосфере азота.



Рис. 3.28. Микроснимки поверхности диатомита, модифицированного 1% раствором крахмала и прокаленного последовательно в атмосфере азота и воздуха.

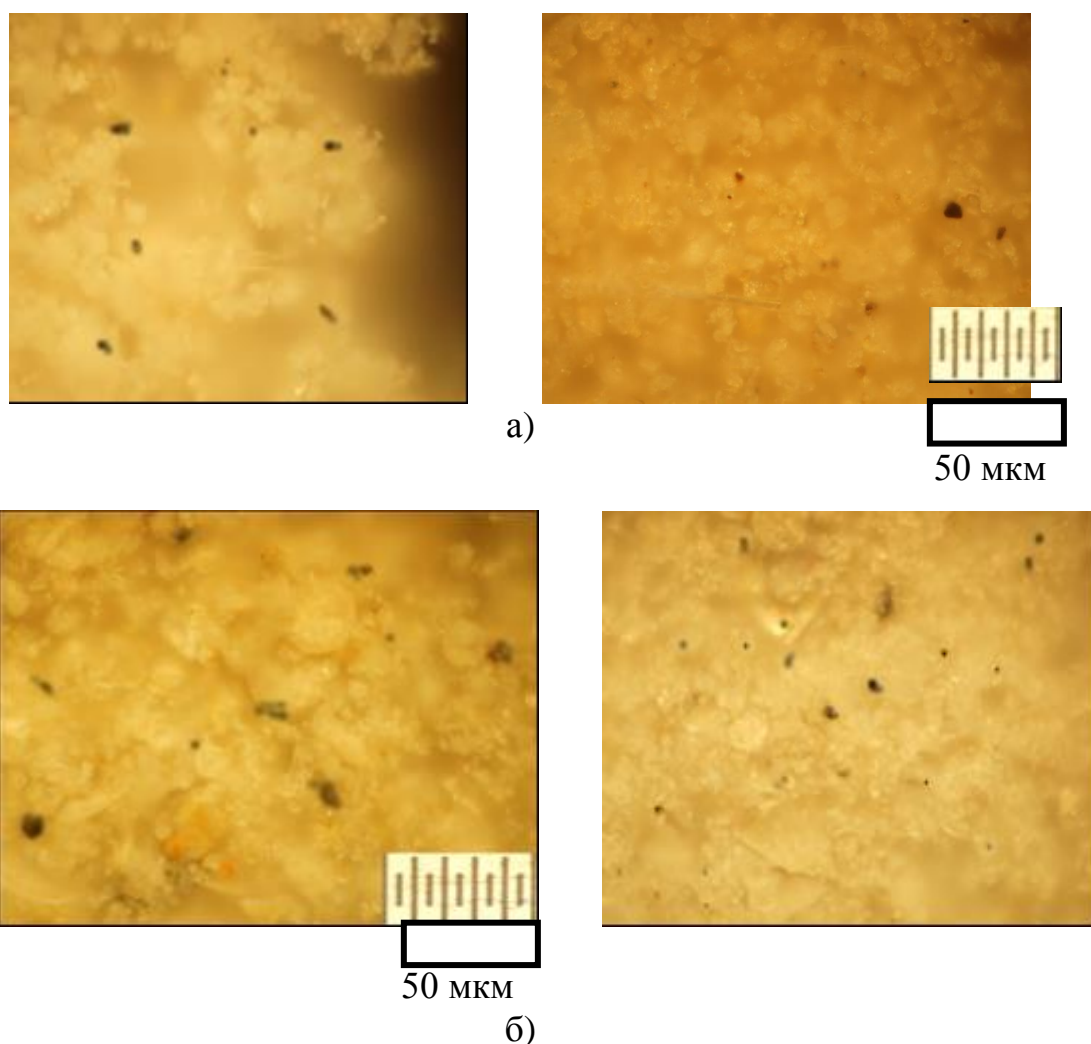
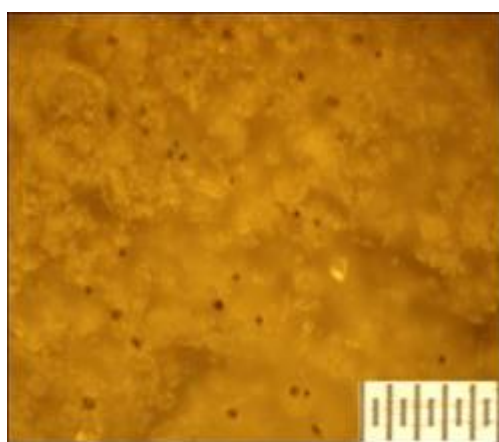


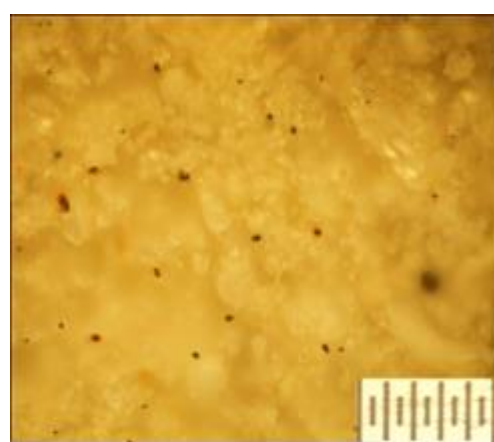
Рис. 3.29. Микроснимки поверхности модифицированного диатомита а) диатомит, модифицированный 3% раствором крахмала и прокаленный в атмосфере азота; б) диатомит, модифицированный 5% раствором крахмала и прокаленный в атмосфере азота.



а)



50 мкм



50 мкм

б)



в)

Рис. 3.30 Микроснимки поверхности модифицированного диатомита: а) диатомит, модифицированный 1% раствором КМЦ и прокаленный в атмосфере воздуха; б) диатомит, модифицированный 1% раствором КМЦ и прокаленный в атмосфере азота; в) диатомит, модифицированный 1% раствором КМЦ и последовательно прокаленный в атмосфере азота и воздуха.

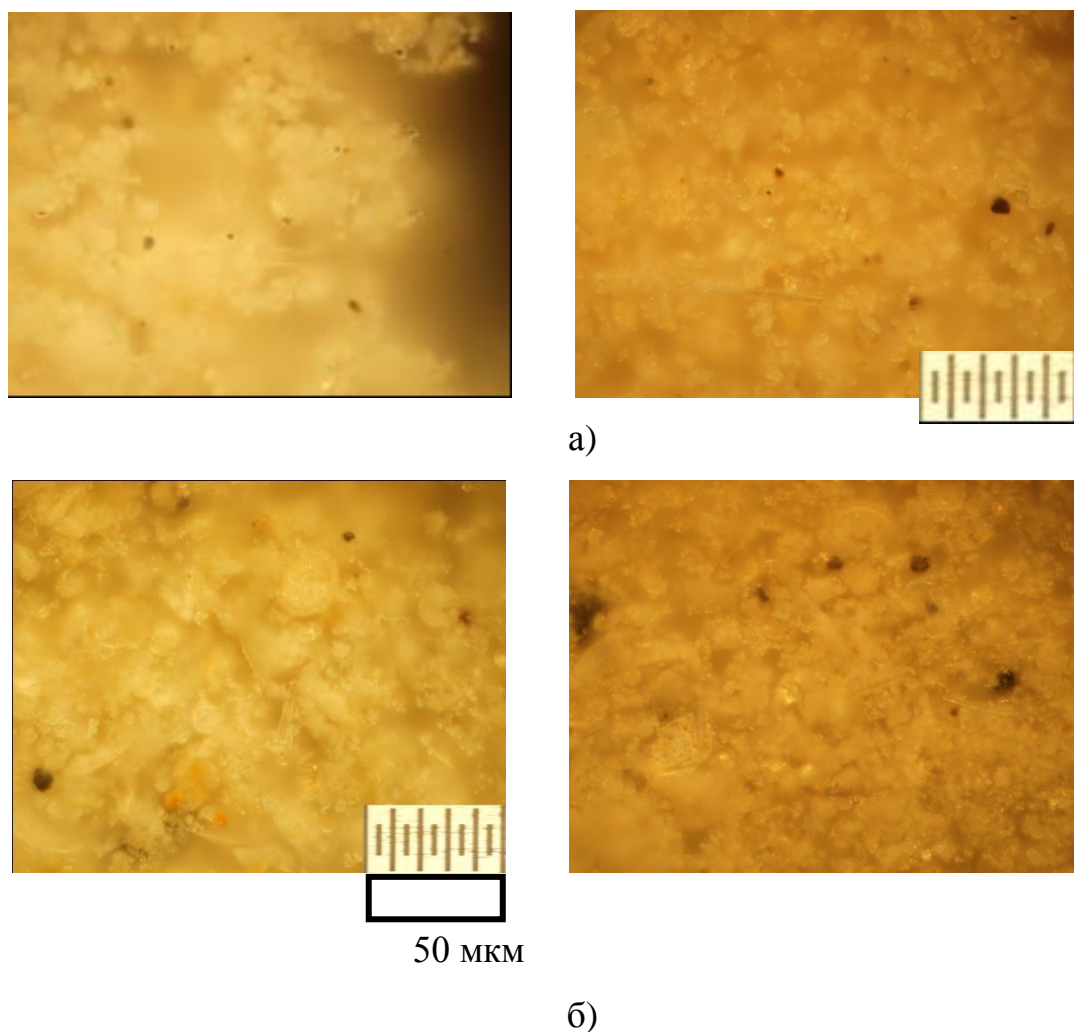


Рис. 3.31. Микроснимки поверхности модифицированного диатомита: а) диатомит, модифицированный 1 % раствором ПВС и прокаленный в атмосфере азота; б) диатомит, модифицированный 2 % раствором ПЭГ и прокаленный в атмосфере азота.

Из снимков, приведенных на рис. 3.26-3.31 видно, что на поверхности немодифицированного диатомита, диатомита прокаленного последовательно в атмосфере азота и воздуха, а также образцов модифицированных диатомитов подверженных термолизу на воздухе, отсутствуют углеродные микрочастицы (Рис. 3.26, 3.27). Между тем, при прокаливании образцов модифицированных диатомитов в атмосфере азота при температуре 360-400°С наблюдается образование микрочастиц углерода (Рис. 3.27, 3.29, 3.30б, 3.31), количество и размер которых зависит от природы модификатора. Это может свидетельствовать о том, что органическое вещество, адсорбированное на поверхности кремнезема диатомита, при прокаливании в атмосфере азота действительно распадается, в основном, до углерода. При

сравнении микроснимков диатомита с нанесенными на его поверхность углеродными микрочастицами, видно, что на поверхности диатомита модифицированного раствором карбоксиметилцеллюлозы (рис. 3.30, б) и диатомита модифицированного 5 % раствором крахмала (рис. 3.29, б), количество микрочастиц больше, чем на поверхности всех остальных образцов.

Подтверждением того, что образовавшиеся микрочастицы черного цвета на поверхности диатомита состоят в основном из углерода, является их полное исчезновение после прокаливания этих образцов на воздухе при 360°C (рис. 3.28, 3.30 в).

Как видно из данных рис. 3.26-3.31, микрочастицы углерода, нанесенные на поверхность диатомита, имеют размер менее 10 мкм.

Для установления изменений в структуре поверхности кремнезема после прокаливания модифицированных частиц диатомита органическими соединениями в атмосфере азота был проведен ИК-спектральный анализ, результаты которого представлены на рис. 3.32 – 3.34.

Сравнение спектров, представленных на рис. 3.32, позволяет сделать вывод, что в результате прокаливания немодифицированного диатомита в атмосфере азота значительных изменений в структуре не происходит. Можно заметить лишь некоторое уменьшение интенсивности полос поглощения являющихся характеристическими для –Si-O и –ОН групп. Такое изменение, скорее всего, связано с тем, что под воздействием температуры происходит удаление с поверхности диатомита остаточного количества физически сорбированной воды и частично химически сорбированной.

На ИК-спектрах, представленных на рис. 3.32 – 3.34 видно, что в результате прокаливания модифицированных образцов диатомита в атмосфере азота значительных изменений в структуре также не происходит. Наблюдается некоторое снижение интенсивности полос поглощения для –Si-O групп. Это можно объяснить тем, что часть поверхностных -Si-O, -SiOH- групп кремнезема блокируется углеродсодержащими частицами,

образовавшимися в ходе термолиза.

Для установления изменения состава диатомита после карбонизации, был проведен его химический и элементный анализ. Элементный анализ был проведен с помощью электронной микроскопии. В качестве объектов для анализа были выбраны следующие образцы: диатомит немодифицированный, прокаленный в атмосфере азота; диатомит, последовательно модифицированный 1 % раствором крахмала и прокаленный в атмосфере азота; диатомит, последовательно модифицированный 3 % раствором крахмала и прокаленный в атмосфере азота.

Таблица 3.5

Химический состав диатомита

№ п/п	Образец	Состав, мас. %					
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	п.п.п.*
1.	Диатомит немодифицированный	72,8	13,0	5,12	1,82	1,23	6,03
2.	Диатомит немодифицированный предварительно прокаленный в атмосфере азота при 350-370 °С	72,04	11,73	4,29	1,69	1,20	9,05
3.	Диатомит, предварительно модифицированный водным 3% раствором крахмала и прокаленный в атмосфере азота при 350-370 °С	69,7	9,2	3,21	1,12	1,02	15,75

Примечание: п.п.п.* – потери массы при прокаливании.

Из данных химического анализа, приведенных в табл. 3.5, видно, что вследствие прокаливании диатомита происходит некоторое уменьшение содержания оксидов и возрастание доли потерь при прокаливании. Такое изменение может быть объяснено тем, что при прокаливании происходит удаление оставшегося количества физически сорбированной воды, и частично химически сорбированной.



Рис. 3.32. ИК-спектры диатомита: 1 – немодифицированного; 2 – прокаленного в атмосфере азота в течение двух часов при 350-360 °С

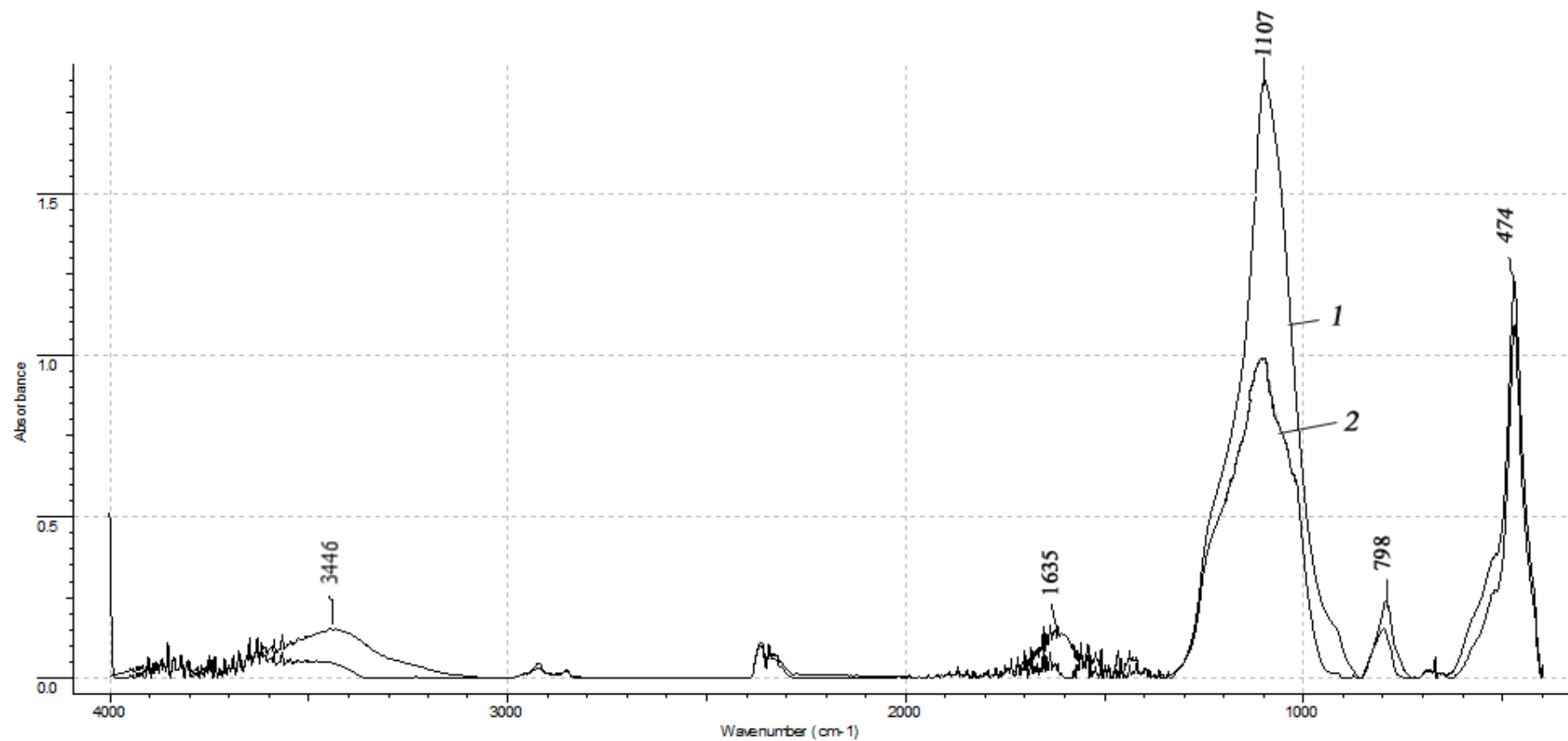


Рис. 3.33. ИК-спектры диатомита: 1 – прокаленного в атмосфере азота в течение двух часов при 350-360 °С; 2 – последовательно модифицированного 1% раствором крахмала и прокаленного в атмосфере азота в течение двух часов при 350-360 °С.

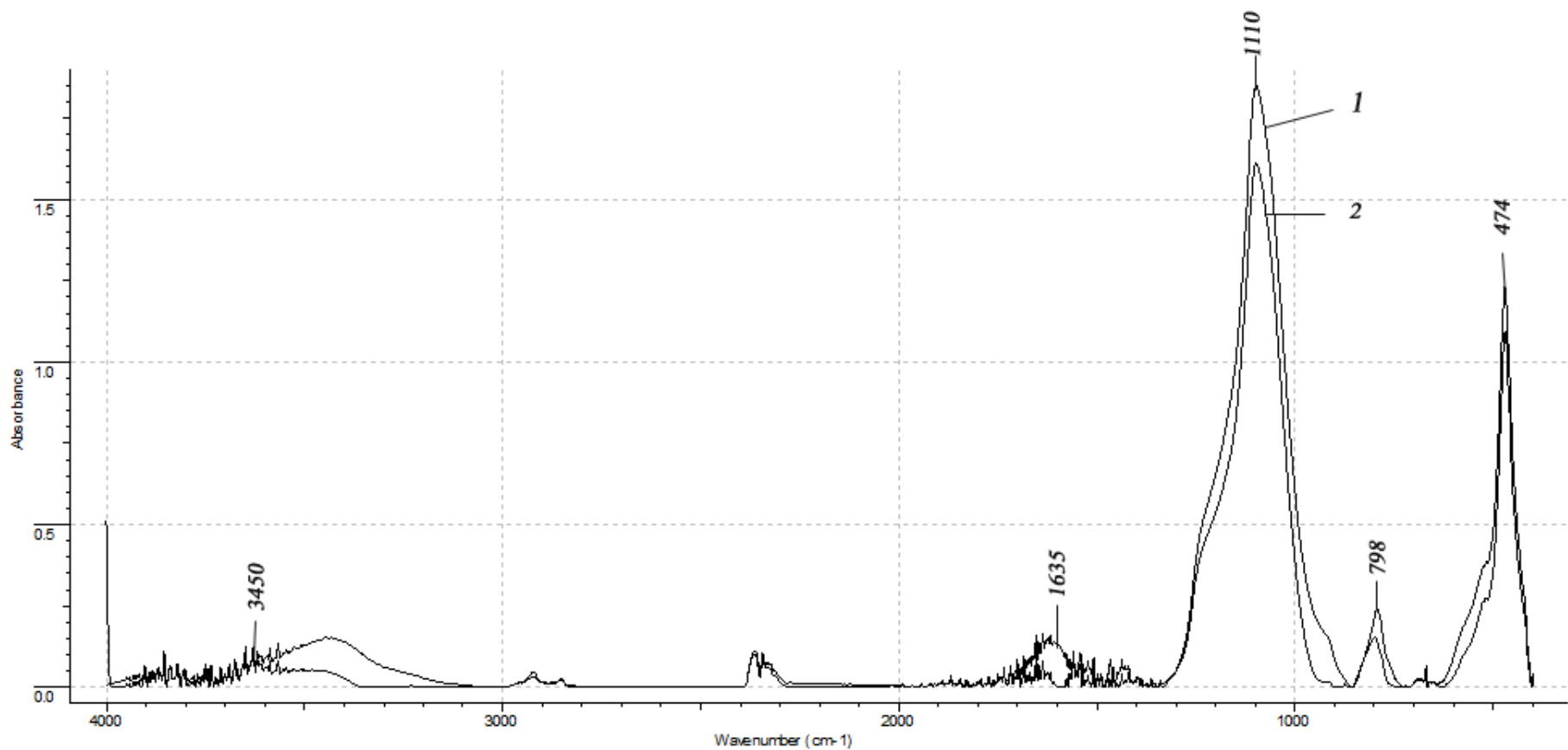


Рис. 3.34. ИК-спектры диатомита: 1 – прокаленного в атмосфере азота в течение двух часов при 350-360 °С , 2 – последовательно модифицированного 1% раствором карбоксиметилцеллюлозы и прокаленного в атмосфере азота в течение двух часов при 350-360 °С.

Из табл. 3.6 видно, что в результате последовательного модифицирования и прокаливания диатомита происходит уменьшение еще в большей степени содержания всех оксидов, причем в равной степени, и увеличение доли потерь при прокаливании. Это явление, скорее всего, связано с тем, что при термолизе образца, крахмал, адсорбированный поверхностью диатомита, разлагается до углеродсодержащих частиц, остающихся на поверхности диатомита, которые соответственно, при проведении анализа на воздухе сгорают с образованием углекислого газа. Известно [24], что превращение углеводов на высококремнеземных цеолитных катализаторах, помимо образования различных газообразных и жидких продуктов, часто сопровождается отложением на их поверхности продуктов уплотнения, состоящих до 90% из углерода. Удаление таких продуктов возможно только путем окислительной регенерации при повышенных температурах. Элементный анализ проводили методом EDS на растровом электронном микроскопе Quanta 200i 3D FEI. Результаты анализа, представленные на рис. 3.35, 3.36 и в табл. 3.6, соотносятся с результатами химического анализа.

Таблица 3.6

Элементный состав диатомитов, полученный
методом электронной микроскопии

№ п/п	Образец	Элементный состав, % масс.								
		O	Si	C	Al	Fe	N	K	Mg	Ca
1.	Диатомит, последовательно модифицированный 1% раствором крахмала и прокаленный в атмосфере азота	49,71	38,84	3,76	3,00	1,63	1,37	0,81	0,52	0,40
2.	Диатомит, последовательно модифицированный 3 % раствором крахмала и прокаленный в атмосфере азота	48,76	38,77	6,33	2,83	1,75	-	0,75	0,53	0,28

Из табл. 3.6 видно, что с повышением концентрации модификатора в равной степени, аналогично данным химического анализа, уменьшается содержание основных элементов, при этом возрастает содержание углерода до 6,33%. Таким образом, содержание углерода на поверхности диатомита повышается пропорционально концентрации модификатора в исходном растворе.

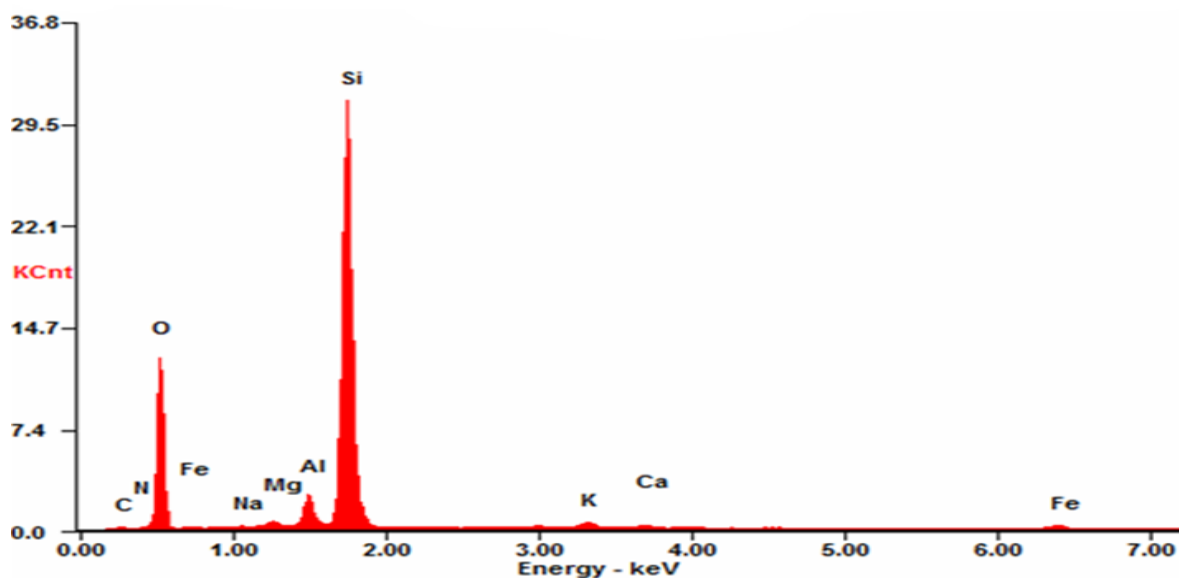


Рис. 3.35. Результаты элементного анализа диатомита, последовательно модифицированного 1 % раствором крахмала и прокаленного в атмосфере азота.

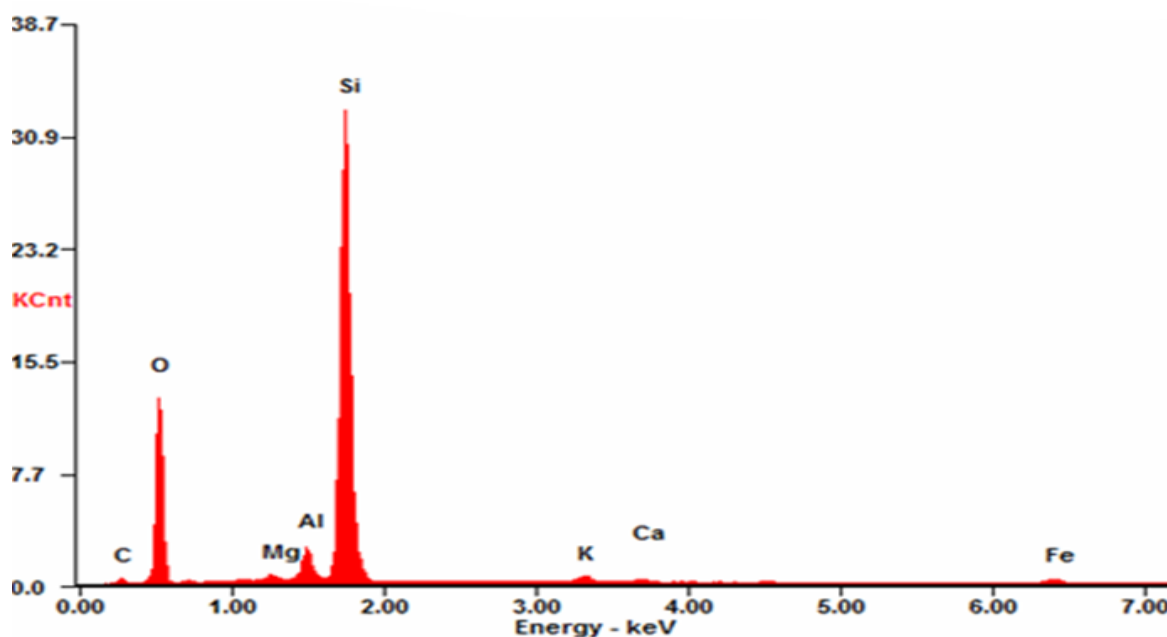


Рис. 3.36. Результаты элементного анализа диатомита, последовательно модифицированного 3 % раствором крахмала и прокаленного в атмосфере азота.

Известно, что степень закоксованности поверхности цеолитных катализаторов возрастает с увеличением концентрации углеводородов в газовой фазе и достигает максимального значения около 7 % от поверхности. При этом катализатор приобретает максимальную активность. В связи с этим можно предположить, что при модифицировании поверхности диатомита, активные $\equiv\text{Si-OH}$ группы вначале блокируются молекулами адсорбтива, а при повышении температуры до 360 °С и выше происходит каталитическое разложение органического вещества до продуктов уплотнения, состоящих в основном из углерода. Образовавшиеся микрочастицы углерода, размер которых может изменяться от 40 нм до 100 нм [16], которые в дальнейшем будут служить центрами зародышеобразования процесса кристаллизации гидроксида кальция из затворенного водой цементного раствора.

Таким образом, результаты элементного анализа, подтверждают данные, полученные при исследовании образцов методом оптической микроскопии о том, что образовавшиеся на поверхности частицы действительно состоят в основном из углерода.

Для дополнительного подтверждения того, что в результате карбонизации поверхности диатомита образуются углеродсодержащие частицы, образцы – диатомит немодифицированный, но прокаленный в атмосфере азота; диатомит, последовательно модифицированный 1 % раствором крахмала и прокаленный в атмосфере азота; диатомит, последовательно модифицированный 3 % раствором крахмала и прокаленный в атмосфере азота, подвергали совмещенному термическому анализу. Термограммы снимали на термогравиметрическом анализаторе TGA/SDT A851e. Результаты термического анализа представлены на рис.3.37-3.39. На представленных термоаналитических кривых образцов диатомита во всем интервале нагрева наблюдается потеря его массы. На термограмме немодифицированного диатомита наблюдается заметное уменьшение его массы в области относительно низких температур, что сопровождается эндотермическим эффектом с максимумом при 64,67 °С и небольшим максимумом при 167,83 °С.

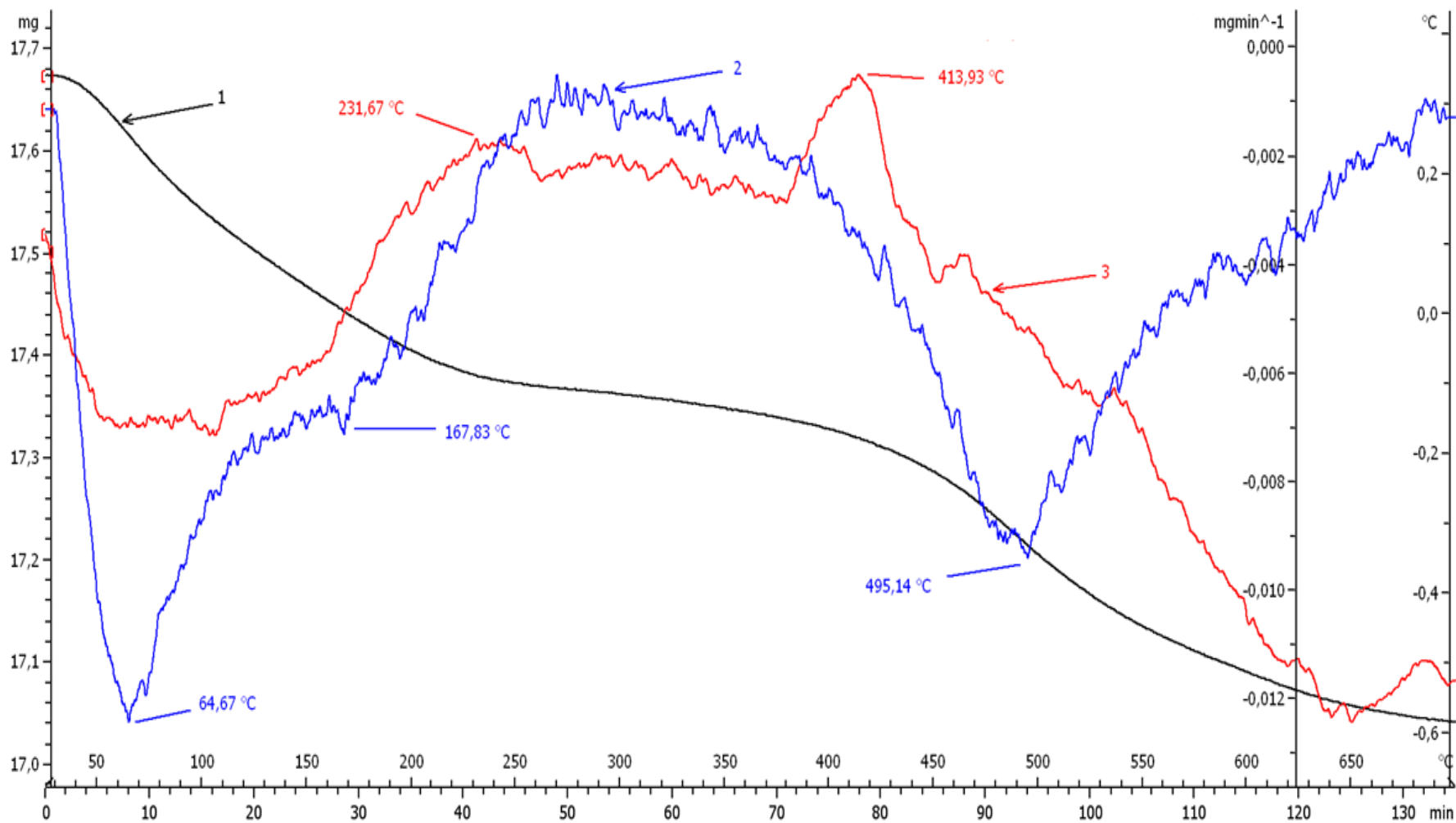


Рис. 3.37. Термограмма диатомита, предварительно прокаленного в атмосфере азота в течение 2 часов при 350-400⁰С: **1** – термогравиметрическая кривая; **2** – кривая дифференциального термогравиметрического анализа; **3** – кривая дифференциально-термического анализа.

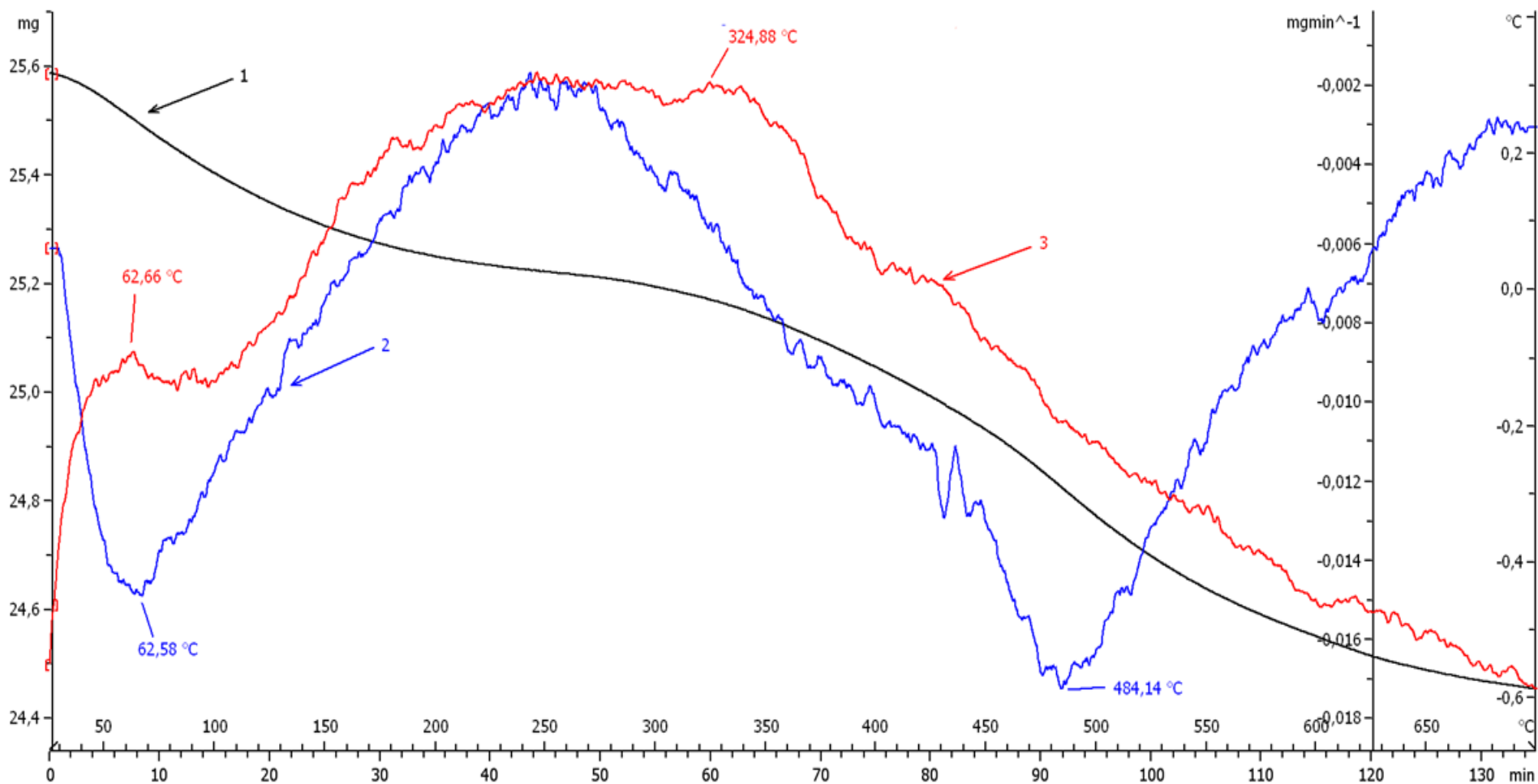


Рис. 3.38. Термограмма диатомита, предварительно модифицированного 1 % раствором крахмала и прокаленного в атмосфере азота 2 часа при 350-400 °С: **1** – термогравиметрическая кривая; **2**- кривая дифференциального термогравиметрического анализа; **3** – кривая дифференциально-термического анализа.

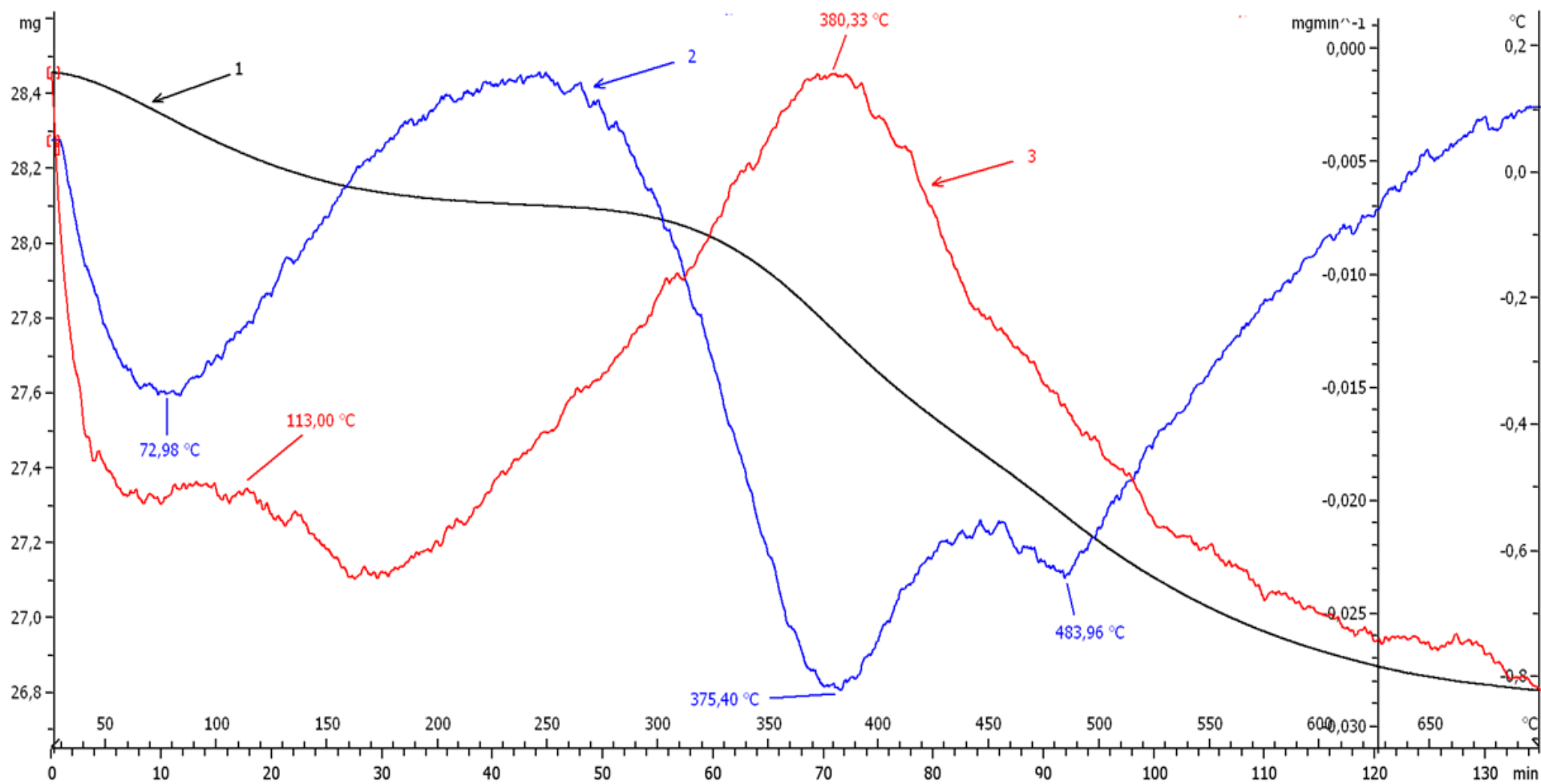


Рис. 3.39. Термограмма диатомита, предварительно модифицированного 3 % раствором крахмала и прокаленного в атмосфере азота 2 часа при 350-400 °С: **1** – термогравиметрическая кривая; **2** – кривая дифференциального термогравиметрического анализ; **3** – кривая дифференциально-термического анализа

На термограммах карбонизированных диатомитов (рис. 3.38, 3.39) также имеют место небольшие эндотермические эффекты в области низких температур: 62,58 °С и 140 °С (рис. 3.31), 72,98°С и 160°С. Наиболее вероятное объяснение этих изменений заключается в удалении адсорбированной на диатомите воды. С дальнейшим увеличением температуры скорость уменьшения массы существенно снижается, при этом на термограммах всех образцов диатомита наблюдается эндотермический эффект в области температур 450-550 °С. Появление такого пика на термоаналитических кривых, связано, скорее всего, с частичным удалением химически связанной воды диатомита и перестройкой связи $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ в $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ [24]. Однако, на термограммах карбонизированных диатомитов (рис. 3.38, 3.39), наблюдаются дополнительные потери массы, и, соответственно, эндотермический эффект в области 350-450 °С (рис. 3.38, 3.39), который не обнаруживается на термоаналитических кривых немодифицированного диатомита (рис. 3.37). Указанный эффект может быть связан с удалением углеродных частиц с поверхности диатомита. Причем на термоаналитических кривых диатомита, последовательно модифицированного 3% раствором крахмала и прокаленного в атмосфере азота (рис. 3.39), наблюдается гораздо больший эндотермический эффект при указанной температуре, чем на термограмме диатомита, последовательно модифицированного 1% раствором крахмала и прокаленного в атмосфере азота (рис. 3.38), что можно, по-видимому, объяснить разным содержанием углерода на поверхности модифицированного диатомита (табл. 3.5).

Так известно [126], что для подобных систем в области 30-160°С и 160-300 °С происходит удаление адсорбционной воды и части межслоевой воды глинистого минерала. При 465-550 °С наблюдается удаление поровой воды, которая содержится в диатомите в силу структурных особенностей его строения, аморфизации и частичная перестройка глинистого минерала. А при 300-465°С происходит выгорание продуктов коксообразования, выделяющихся в виде CO_2 .

Следовательно, можно сделать вывод, что при термолизе в атмосфере азота модифицированных диатомитов на их поверхности действительно происходит образование углеродсодержащих частиц.

Изучение изменений адсорбционной активности карбонизированной поверхности диатомита в зависимости от природы и количества модификатора показало (табл. 3.7, рис. 3.40 – 3.50), что в результате прокаливании немодифицированного диатомита в атмосфере азота и воздуха (образцы №№1-3), происходит уменьшение величины предельной адсорбции. Это можно объяснить тем, что за счет прокаливании образцов частично удаляется химически сорбированная вода в виде –ОН групп, что ведет к снижению адсорбционной активности, а также удельной поверхности. В диатомитах последовательно модифицированными органическими веществами и прокаленными в атмосфере азота также наблюдается снижение величины предельной адсорбции, и, соответственно, удельной поверхности, по сравнению с немодифицированными диатомитами, и диатомитами, последовательно модифицированными и прокаленными на воздухе. Согласно [24], коксообразование – реакция каталитическая и протекает на кислотных центрах. Накопление продуктов уплотнения на катализаторе приводит как к уменьшению общего числа кислотных центров, так и снижению их силы. В связи с этим можно предположить, что на поверхности модифицированного диатомита происходит образование продуктов уплотнения, которые блокируют активные центры поверхности, а на самой поверхности этих продуктов могут существовать другие активные центры, ответственные за более мягкие процессы. Причем, после блокирования всех кислотных центров диатомита образование продуктов уплотнения прекращается, и согласно [24], максимальная степень закоксованности достигает не более 7 %, что подтверждается данными элементного анализа.

Таблица 3.7

Адсорбция метиленового голубого на диатомитах

№ п/п	Образец диатомита	Γ_{∞} , мг/г	$S_{уд}$, м ² /г	K_L	r_{xy}
1	2	3	4	5	6
1.	Диатомит немодифицированный, предварительно прокаленный на воздухе при 350-360 °С.	32,3	64,14	1,07	1,000
2.	Диатомит немодифицированный, предварительно прокаленный в N ₂ при 350-360 °С.	27,0	53,74	0,46	0,999
3.	Диатомит немодифицированный, последовательно прокаленный в N ₂ , а затем на воздухе при 350-360°С.	25,6	50,99	0,29	0,999
4.	Диатомит, последовательно модифицированный 1% раствором крахмала и прокаленный на воздухе при 350-360°С.	30,0	60,26	0,786	0,998
5.	Диатомит, последовательно модифицированный 1% раствором крахмала и прокаленный в N ₂ при 350-360 °С.	19,2	38,24	1,35	1,000
6.	Диатомит, последовательно модифицированный 3% раствором крахмала и прокаленный в N ₂ при 350-360 °С.	14,7	29,24	0,287	0,999
7.	Диатомит, последовательно модифицированный 5% раствором крахмала и прокаленный в N ₂ при 350-360 °С.	11,6	23,12	0,111	0,981

окончание таблицы 3.7

1	2	3	4	5	6
8.	Диатомит, последовательно модифицированный 1% раствором КМЦ и прокаленный на воздухе при 350-360 °С.	40,0	64,13	0,92	0,989
9.	Диатомит, последовательно модифицированный 1% раствором КМЦ и прокаленный в N ₂ при 350-360°С.	25,0	49,71	0,440	0,999
10.	Диатомит, последовательно модифицированный 1% раствором ПВС и прокаленный в N ₂ при 350-360°С.	21,3	42,31	0,024	0,967
11.	Диатомит, последовательно модифицированный 2% раствором ПЭГ и прокаленный в N ₂ при 350-360 °С.	21,7	43,23	0,211	0,996

Примечание: Γ_{∞} – предельная адсорбция, K_L – константа уравнения Лэнгмюра, отвечающая максимальной теплоте адсорбции, r_{xy} – коэффициент корреляции, $S_{уд}$ – удельная поверхность.

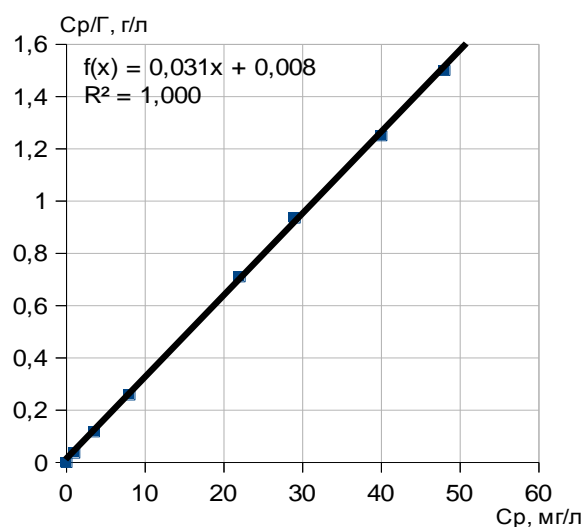
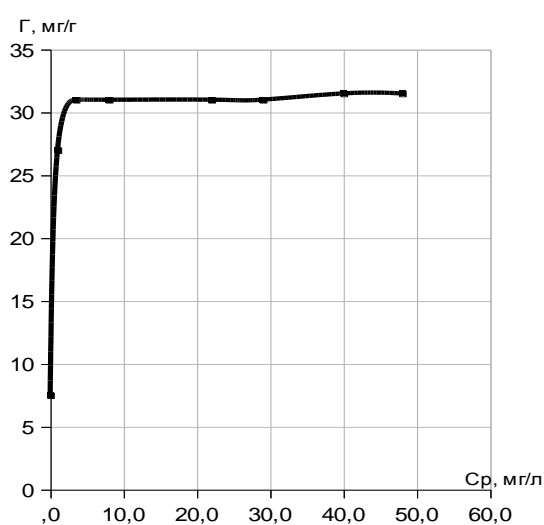


Рис. 3.40. Изотерма ($t=20$ °С) адсорбции метиленового голубого на образцах немодифицированного диатомита предварительно прокаленный на воздухе при 350-370 °С в стандартном виде и в координатах линеаризации.

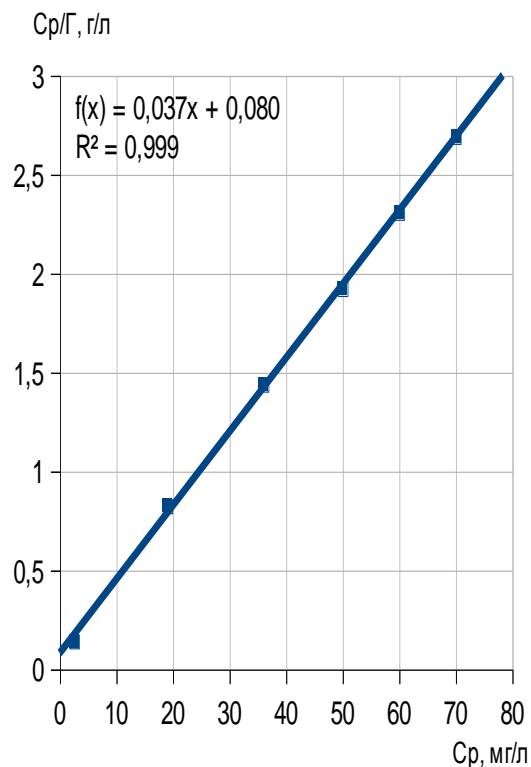
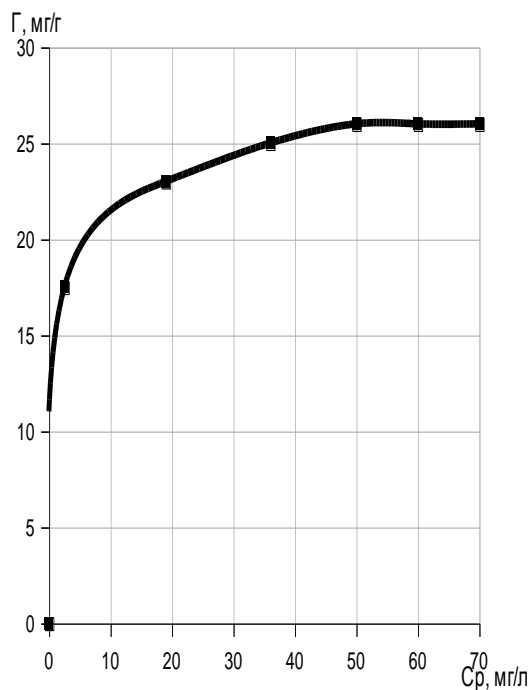


Рис. 3.41. Изотерма ($t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$) адсорбции метиленового голубого на образцах немодифицированного диатомита предварительно прокаленного в атмосфере азота при $350\text{-}370^{\circ}\text{C}$ в стандартном виде и в координатах линеаризации.

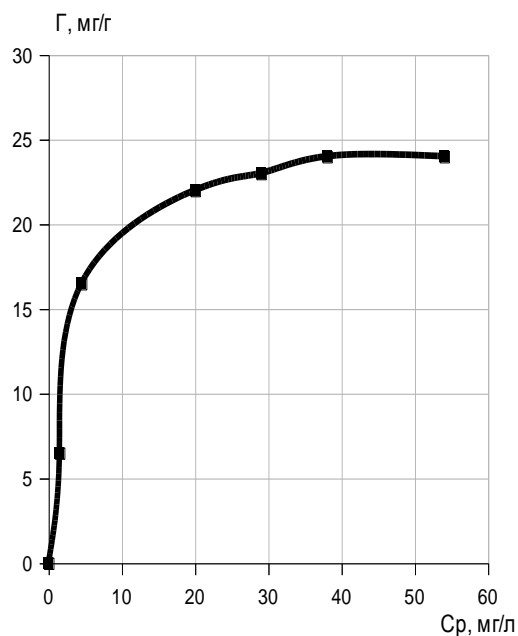
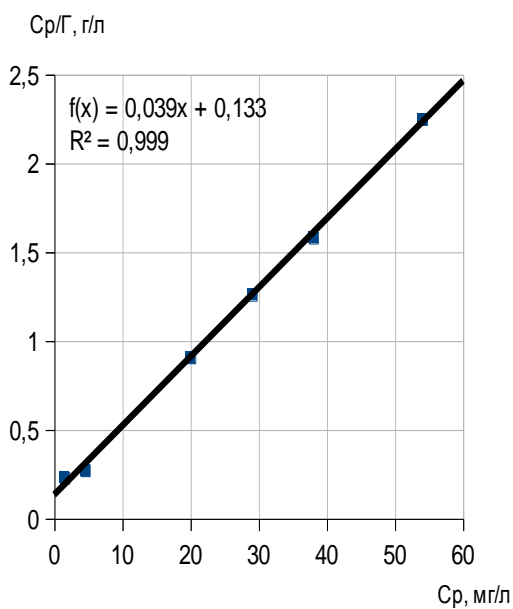


Рис. 3.42. Изотерма ($t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$) адсорбции метиленового голубого на образцах немодифицированного диатомита предварительно прокаленного в атмосфере азота, а затем на воздухе при $350\text{-}370^{\circ}\text{C}$ в стандартном виде и в координатах линеаризации.

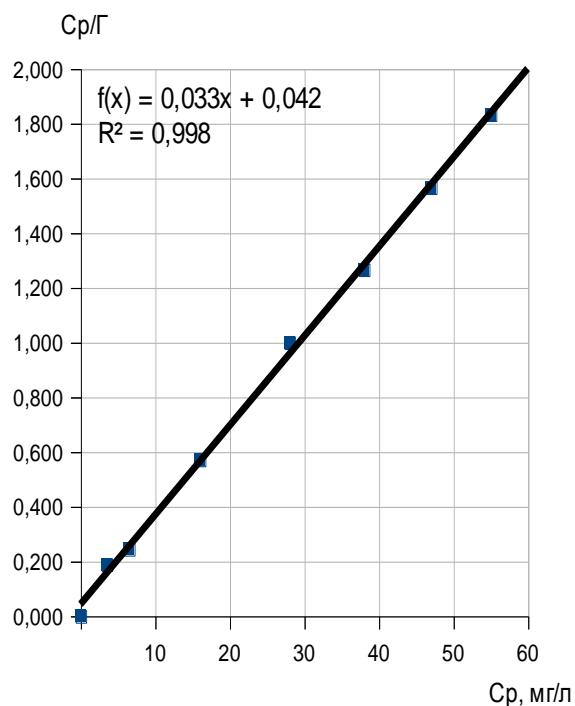
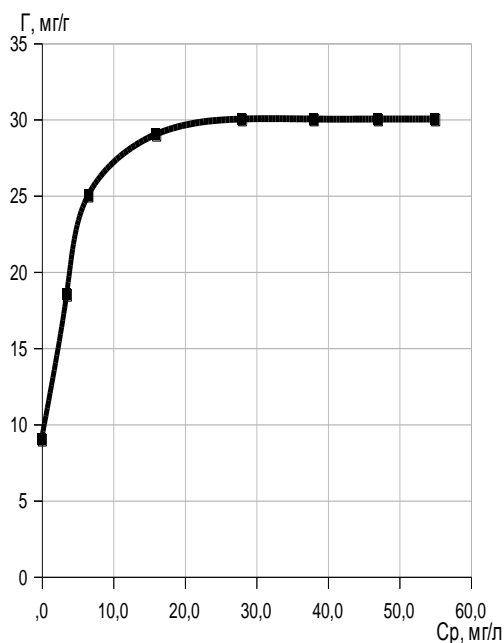


Рис. 3.43. Изотерма ($t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$) адсорбции метиленового голубого на образцах диатомита последовательно модифицированного 1% раствором крахмала и прокаленного на воздухе при $350\text{-}370^{\circ}\text{C}$ в стандартном виде и в координатах линеаризации.

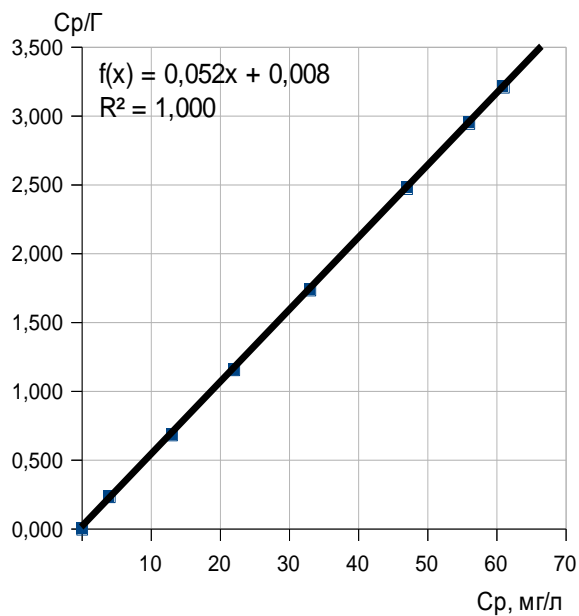
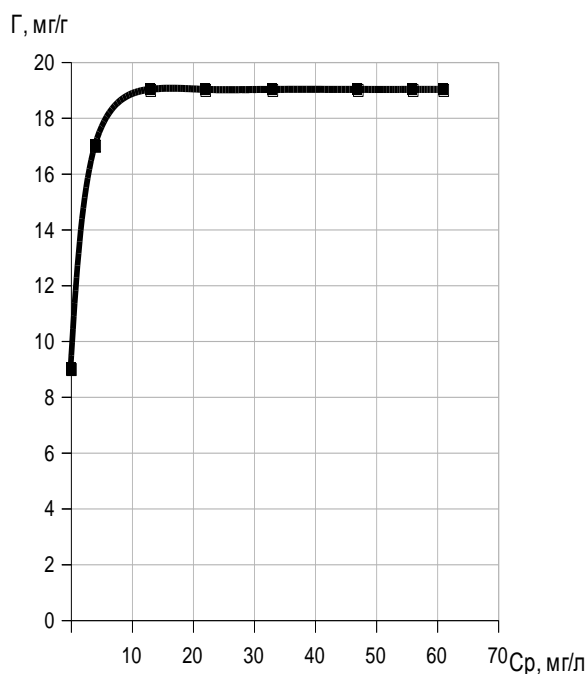


Рис. 3.44. Изотерма ($t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$) адсорбции метиленового голубого на образцах диатомита последовательно модифицированного 1% раствором крахмала и прокаленного в атмосфере азота при $350\text{-}370^{\circ}\text{C}$ в стандартном виде и в координатах линеаризации.

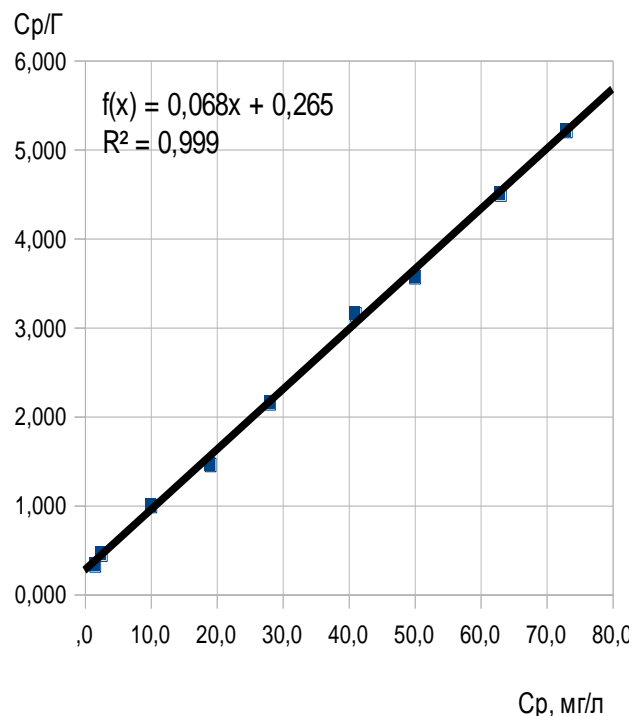
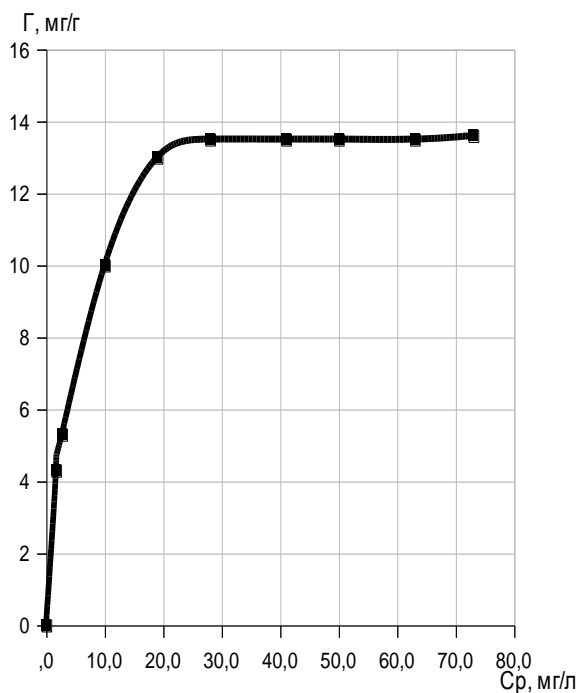


Рис. 3.45. Изотерма ($t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$) адсорбции метиленового голубого на образцах диатомита последовательно модифицированного 3% раствором крахмала и прокаленного в атмосфере азота при $350\text{-}370^{\circ}\text{C}$ в стандартном виде и в координатах линеаризации.

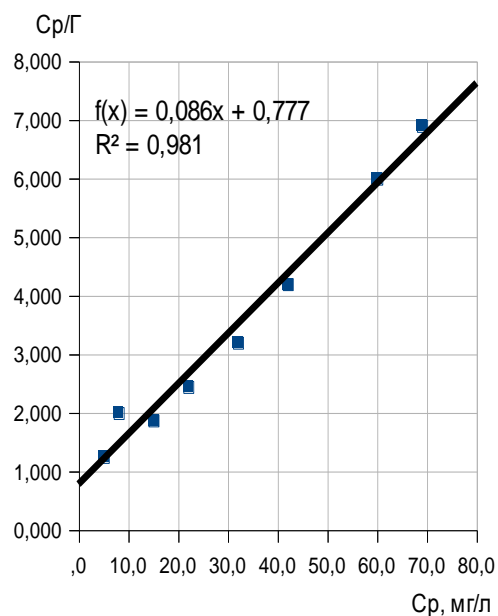
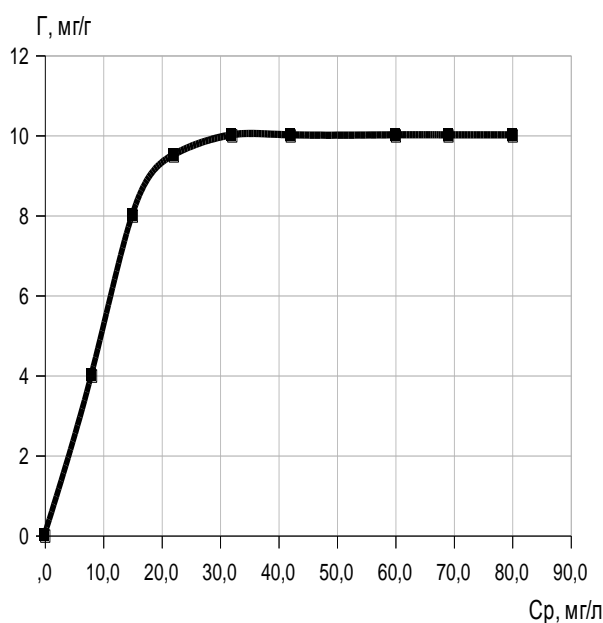


Рис. 3.46. Изотерма ($t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$) адсорбции метиленового голубого на образцах диатомита последовательно модифицированного 5% раствором крахмала и прокаленного в атмосфере азота при $350\text{-}370^{\circ}\text{C}$ в стандартном виде и в координатах линеаризации.

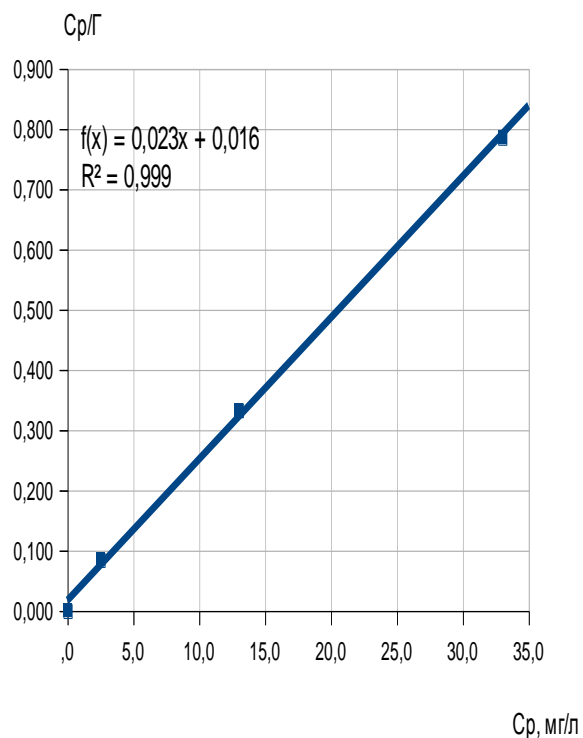
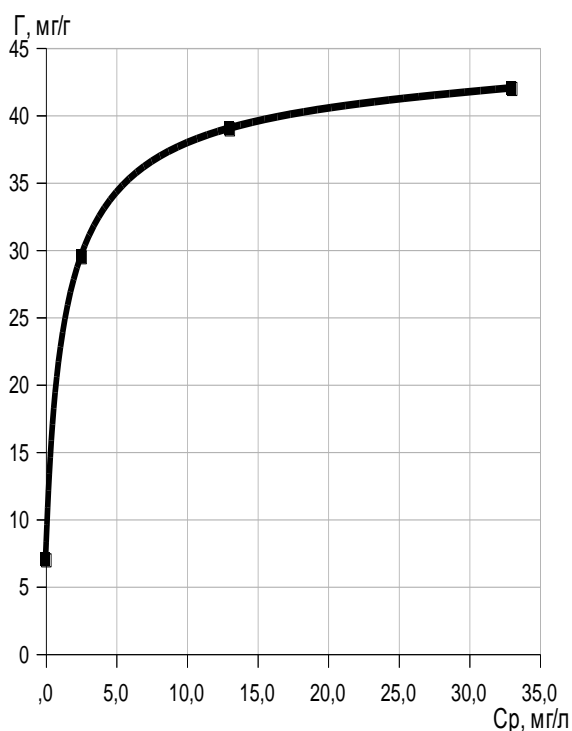


Рис. 3.47. Изотерма ($t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$) адсорбции метиленового голубого на образцах диатомита последовательно модифицированного 1% раствором КМЦ и прокаленного на воздухе при $350\text{-}370^{\circ}\text{C}$ в стандартном виде и в координатах линеаризации.

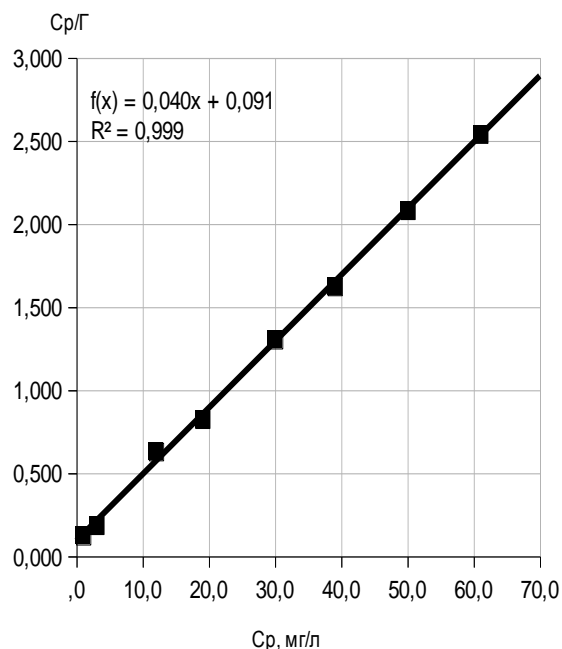
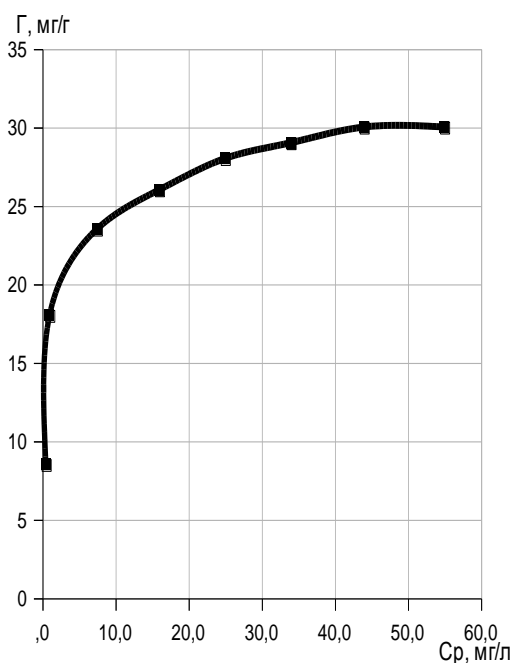


Рис. 3.48. Изотерма ($t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$) адсорбции метиленового голубого на образцах диатомита последовательно модифицированного 1% раствором КМЦ и прокаленного в атмосфере азота при $350\text{-}370^{\circ}\text{C}$ в стандартном виде и в координатах линеаризации.

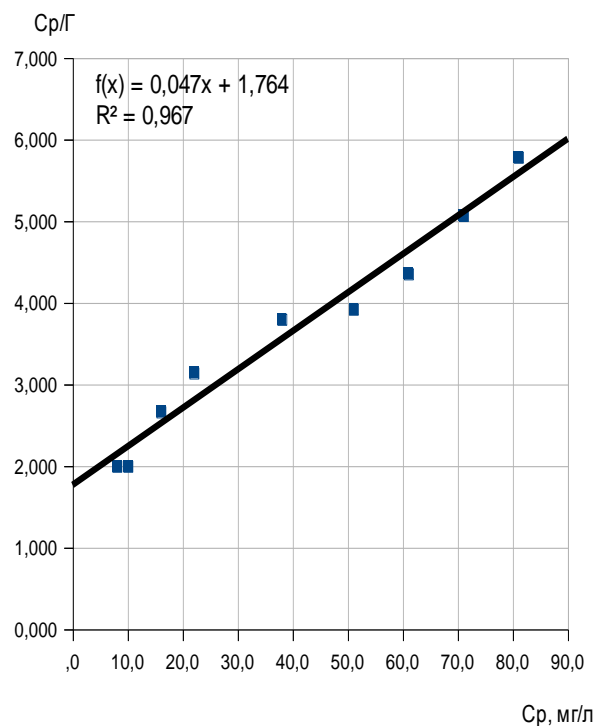
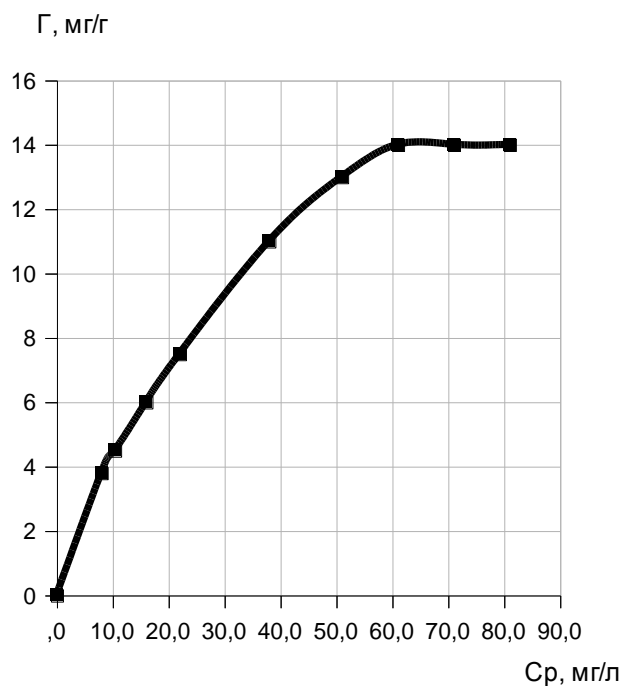


Рис. 3.49. Изотерма ($t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$) адсорбции метиленового голубого на образцах диатомита последовательно модифицированного 1% раствором ПВС и прокаленного в атмосфере азота при $350\text{-}370^{\circ}\text{C}$ в стандартном виде и в координатах линеаризации.

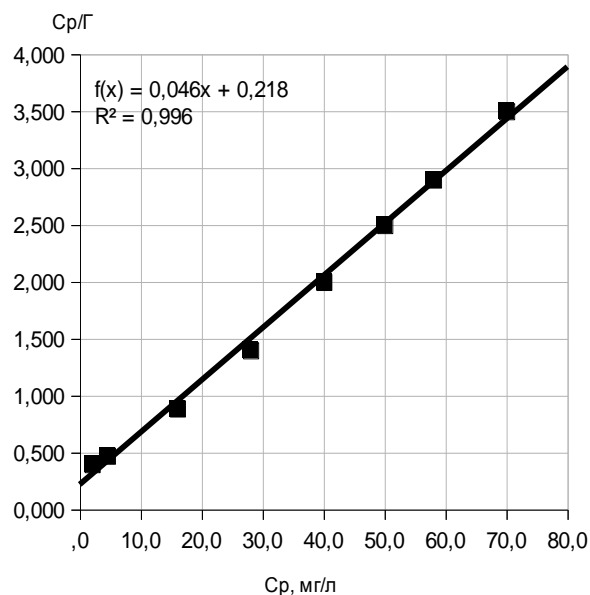
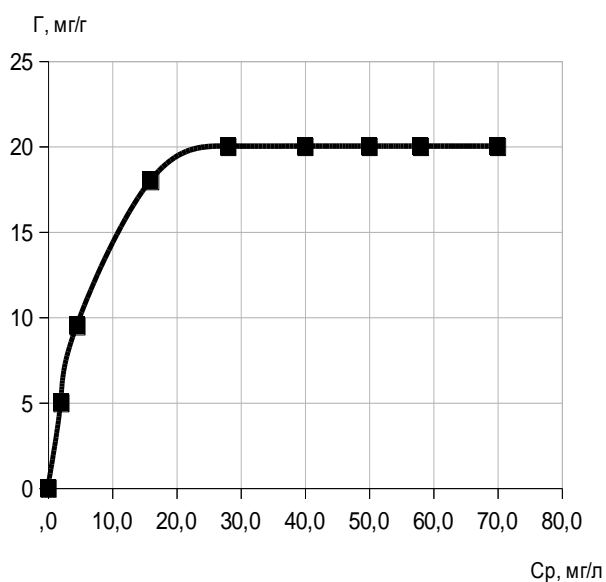


Рис. 3.50. Изотерма ($t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$) адсорбции метиленового голубого на образцах диатомита последовательно модифицированного 2% раствором ПЭГ-20000 и прокаленного в атмосфере азота при $350\text{-}370^{\circ}\text{C}$ в стандартном виде и в координатах линеаризации.

3.3.4 Исследование влияния диатомита модифицированного микрочастицами углерода на прочность цементных композитов.

Для установления эффективности карбонизации диатомита по разработанной нами методике, было изучено их влияние на прочностные свойства цементного камня. Полученные результаты испытаний приведены в табл. 3.8, 3.9 и на рис. 3.51, 3.52.

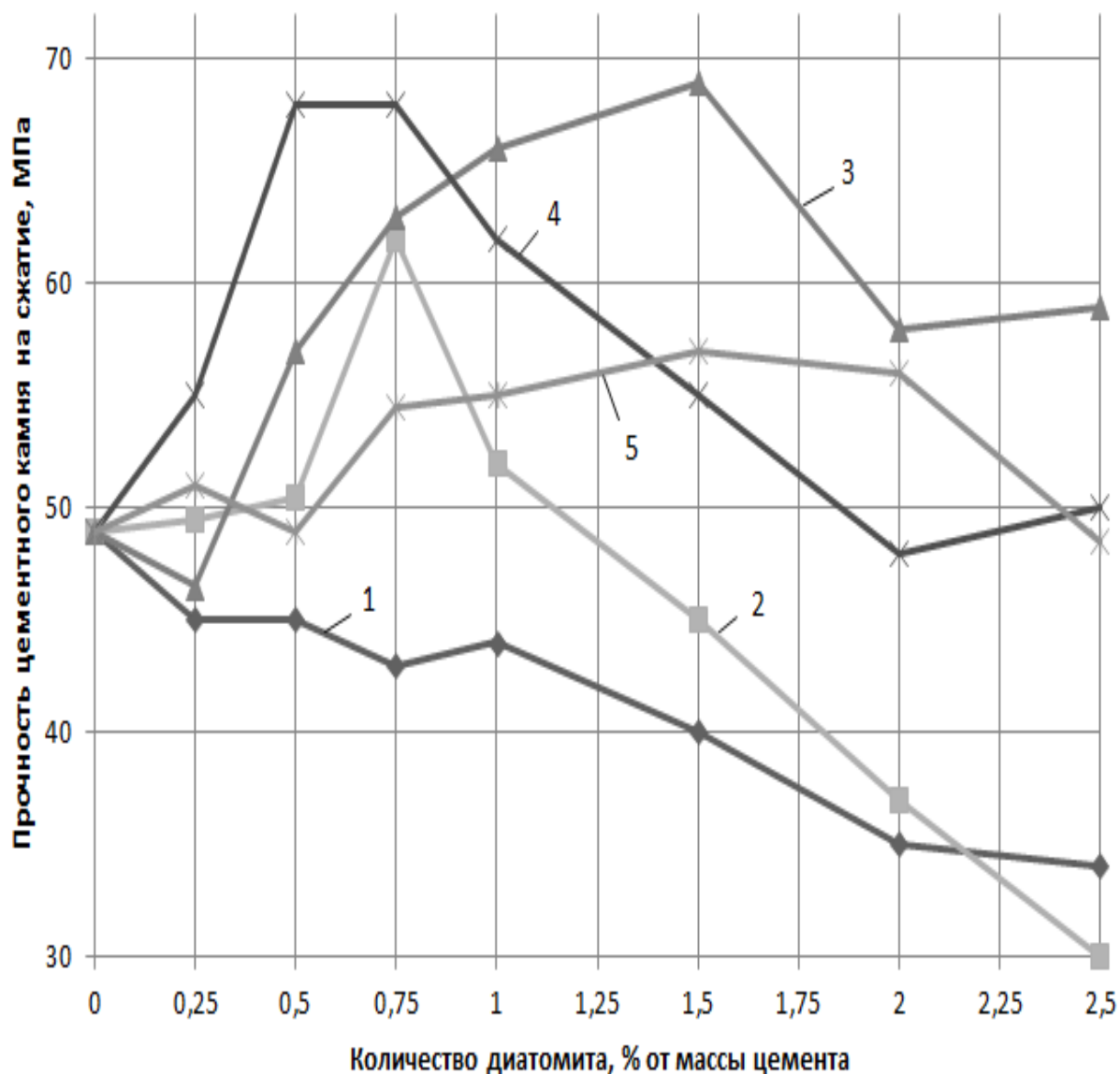


Рис. 3.51. Влияние содержания диатомита модифицированного макрочастицами углерода на прочность цементного камня при сжатии, где **1** – диатомит немодифицированный; **2** – диатомит, модифицированный крахмалом; **3** – диатомит, модифицированный КМЦ; **4** – диатомит, модифицированный ПВС; **5** – диатомит, модифицированный ПЭГ – 20000.

Влияние диатомита, модифицированного микрочастицами углерода на прочность цементного камня при сжатии после 28 суток твердения (R, МПа)

№ п/п	Модификатор	Содержание модифицированного диатомита в портландцементе, мас. %							
		0	0,25	0,5	0,75	1,0	1,5	2,0	2,5
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1.	Диатомит немодифицированный, прокаленный в атмосфере азота	48,9	44,4	45,0	41,3	42,6	38,1	31,9	30,5
2.	Диатомит, последовательно модифицированный 1% раствором крахмала и прокаленный в атмосфере азота	48,9	49,4	51,0	62,4	51,9	43,2	34,7	28,5
3.	Диатомит, последовательно модифицированный 1% раствором КМЦ и прокаленный в атмосфере азота	48,9	46,9	57,9	63,7	66,3	69,8	58,5	59,7
4.	Диатомит, последовательно модифицированный 1% раствором ПВС и прокаленный в атмосфере азота	48,9	53,6	68,3	68,8	62,2	54,7	47,0	49,9
5.	Диатомит, последовательно модифицированный 2% раствором ПЭГ и прокаленный в атмосфере азота	48,9	50,5	49,1	56,1	56,4	58,6	57,2	47,4

Из табл. 3.8 и рис. 3.51 видно, что оптимальное содержание диатомита модифицированного крахмалом составляет 0,75% от массы цемента, при этом прочность цементного камня при сжатии увеличивается на 27%; оптимальное количество диатомита модифицированного КМЦ 1 ÷ 1,5% при этом прочность цементного камня при сжатии увеличивается на 27%; оптимальное количество диатомита модифицированного КМЦ – 1 ÷ 1,5% от массы цемента, при этом прочность на сжатие увеличивается на 42%; оптимальное количество диатомита модифицированного ПВС составляет 0,5 ÷ 0,75% от массы цемента, при этом прочность на сжатие увеличивается на 38%; оптимальное количество диатомита модифицированного ПЭГ составляет 1 ÷ 1,5% от массы цемента, при этом прочность увеличивается на 20%. Из этого класса добавок наиболее эффективными оказались диатомит, модифицированный карбоксиметилцеллюлозой и поливиниловым спиртом.

Проведены исследования влияния диатомита модифицированного микрочастицами углерода на прочность цементного камня при изгибе. Результаты испытаний приведены в табл. 3.9 и рис. 3.5).

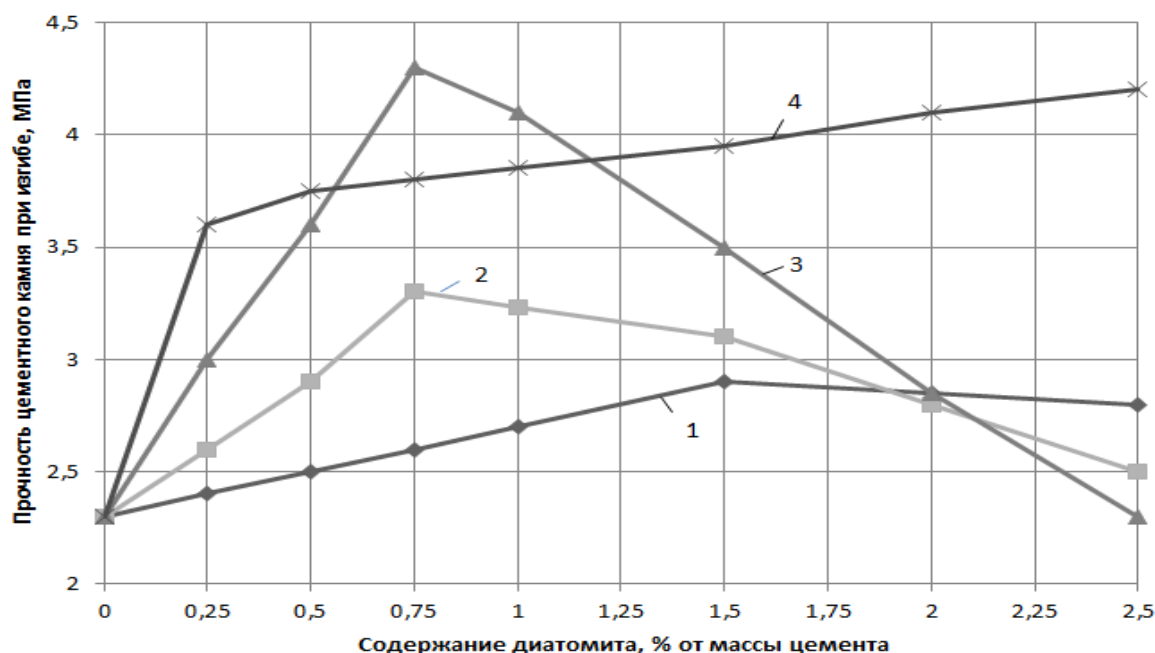


Рис. 3.52. Влияние содержания диатомита модифицированного микрочастицами углерода на прочность цементного камня при изгибе: **1** – диатомит модифицированный крахмалом; **2** – диатомит модифицированный КМЦ; **3** – диатомит модифицированный ПВС; **4** – диатомит модифицированный ПЭГ – 20000.

Таблица 3.9

Влияние диатомита модифицированного микрочастицами углерода, а также состава цементной смеси на предел прочности цементного камня при изгибе после 28 суток твердения (R, МПа)

№ п/п	Модификатор	Содержание модифицированного диатомита в портландцементе, мас. %							
		0	0,25	0,5	0,75	1,0	1,5	2,0	2,5
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1.	Диатомит, последовательно модифицированный 1% раствором крахмала и прокаленный в атмосфере азота	2,36	2,49	2,18	2,77	2,86	3,01	2,84	2,92
2.	Диатомит, последовательно модифицированный 1% раствором КМЦ и прокаленный в атмосфере азота	2,36	2,55	2,71	3,39	3,28	3,16	2,59	2,59
3.	Диатомит, последовательно модифицированный 1% раствором ПВС и прокаленный в атмосфере азота	2,36	3,07	3,75	4,41	4,2	3,74	3,02	2,44
4.	Диатомит, последовательно модифицированный 2% раствором ПЭГ и прокаленный в атмосфере азота	2,36	3,61	3,87	3,96	3,75	4,03	4,23	4,32

Полученные результаты показывают, что все диатомиты модифицированные микрочастицами углерода существенно увеличивают прочность цементного камня при изгибе: диатомит модифицированный крахмалом на 27%; диатомит, модифицированный КМЦ на 40%, диатомит модифицированный ПВС на 88%, диатомит, модифицированный ПЭГ на 70%. Это обусловлено положительным влиянием микроцепочек углерода на поверхности диатомита.

На основании вышерассмотренного экспериментального материала можно заключить, что разработанный метод карбонизации поверхности диатомита позволяет получить эффективную добавку в цементные композиты.

3.4 Выводы по 3 главе

1. Разработаны способы модифицирования поверхности диатомита методом иммобилизации. Выявлено, что наиболее эффективными модификаторами являются минеральные кислоты (соляная, серная) и гидроксид кальция.

2. Установлено, что оптимальными условиями модифицирования диатомита минеральными кислотами являются следующие условия:

- при модифицировании соляной кислотой (6-8 % раствор соляной кислоты, водотвердое соотношение смеси $m_{ж} : m_{ТВ} = 3:1$; температура среды – $93 \div 95$ °С; продолжительность модифицирования – 4 часа).

- при модифицировании серной кислотой (5% раствор серной кислоты): водотвердое соотношение смеси $m_{ж} : m_{ТВ} = 3:1$; температура среды – $93 \div 95$ °С; продолжительность модифицирования – 4 часа).

3. Выявлено, что при модифицировании диатомита гидроксидом кальция оптимальными являются следующие условия: соотношение $v(\text{CaO}) : v(\text{SiO}_2) = 0,2 : 1$; соотношение смеси $m_{ж} : m_{Т} = 7 : 1$; температура среды – $93 \div 95$ °С; продолжительность модифицирования не менее 2 часов.

4. Разработан способ модифицирования поверхности диатомита микрочастицами углерода. Показано, что наиболее эффективное

модифицирование поверхности диатомита достигается 1% раствором карбоксиметилцеллюлозы и 1 % раствором поливинилового спирта с последующим прокаливанием в атмосфере азота при температуре 350-370 °С. При этом диатомит предварительно выдерживается в этих растворах при температуре 70-80 °С в течение 2 часов, а водотвердое соотношение смеси составляет $m_{ж} : m_{тв} = 3 : 1$.

5. С помощью элементного и химического анализов, ИК-спектроскопии и термического анализа изучены свойства модифицированного диатомита. Установлено, что модифицирование поверхности диатомита приводит к образованию активных групп, в результате чего частицы диатомита превращаются в центры кристаллизации цементных систем.

6. Оптимизировано количество добавки в цемент. Установлено, что оптимальное количество диатомита модифицированного минеральными кислотами составляет 2 %, диатомита модифицированного гидроксидом кальция – 2%; диатомита модифицированного карбоксиметилцеллюлозой – 1÷1,5 % , диатомита модифицированного поливиниловым спиртом – 0,5÷0,75%.

7. Показано, что введение в состав цементных композитов диатомита модифицированного минеральными кислотами способствует повышению прочности цементного камня на сжатие до 36,9%, диатомита модифицированного гидроксидом кальция - на 30%, диатомита модифицированного микрочастицами углерода до 42 %. Диатомит модифицированный микрочастицами углерода повышает прочность цемента при изгибе до 88%.

8. Наиболее эффективное увеличение прочности цементного камня на сжатие (42%) произошло за счет введения диатомита модифицированного карбоксиметилцеллюлозой и на 38% модифицированного поливиниловым спиртом. Наибольшее увеличение прочности цементного камня при изгибе произошло при добавлении диатомита модифицированного карбоксиметилцеллюлозой – 40%, поливиниловым спиртом – 88% и полиэтиленгликолем – 70%.

4 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ С ДОБАВКОЙ МОДИФИЦИРОВАННОГО ДИАТОМИТА

4.1 Исследование технологических свойств цементных композитов с добавкой модифицированных диатомитов.

Тонкомолотый дисперсный наполнитель, вводимый в состав вяжущего, может существенным образом изменить реологические и структурно-механические свойства вяжущего. С увеличением степени наполнения цемента тонкомолотой минеральной добавкой, как правило, повышается его водопотребность. Она повышается с увеличением водопотребности самой используемой добавки.

В связи с этим исследования, направленные на определение нормальной плотности цементного теста, содержащего в своем составе активную минеральную добавку на основе модифицированного диатомита, представляют значительный интерес.

Количество минеральной добавки в составах принималось на оптимальном уровне:

- диатомит, модифицированный известью (ДМИ) – 2% от массы цемента;
- диатомит, модифицированный соляной кислотой (ДХВ) – 2% от массы цемента;
- диатомит, модифицированный частицами углерода (ДМКМЦ-2) – 1,5% от массы цемента.

Результаты исследований приведены в табл. 4.1.

Таблица 4.1

Результаты определения нормальной плотности цементного теста

Наименование показателя	Цемент без добавки	Цемент с добавкой ДХВ	Цемент с добавкой ДМИ	Цемент с добавкой ДМКМЦ-2
Нормальная плотность, %	28	27,3	27,4	28,1

Как видно из таблицы, нормальная густота цементного теста без добавок составляет 28%. Для цементного теста, содержащего диатомит, модифицированный добавками ДМИ и ДХВ, нормальная густота вяжущего незначительно ниже и составляет соответственно 27,3 и 27,4%. Снижение водопотребности цемента с этими добавками обусловлено тем, что при модифицировании диатомита известью и соляной кислотой снижается его пористость и повышается содержание кремнезема.

Добавление к цементу добавки ДМКМЦ-2 практически не изменяет водопотребность цемента, что обусловлено присутствием углерода. Важным является также установление влияния модифицирующих добавок на сроки схватывания цемента. Результаты исследования влияния добавок на сроки схватывания цемента приведены в табл. 4.2.

Таблица 4.2

Влияние добавок на сроки схватывания цемента

№ п/п	Вид вяжущего	Начало схватывания, час. мин.	Конец схватывания, час. мин.
1.	Портландцемент М500	1 час 20 мин.	4 час. 01 мин.
2.	Портландцемент с добавкой ДХВ	1 час 34 мин.	3 час. 57 мин.
3.	Портландцемент с добавкой ДМИ	1 час 56 мин.	4 час. 27 мин.
4.	Портландцемент с добавкой ДМКЦМ	1 час 28 мин.	3 час. 52 мин.

Для исследуемых составов вяжущих наблюдается незначительное сокращение сроков схватывания. Это обусловлено тем, что кремнезем диатомита, выступая в роли активной гидравлической добавки, связывает образующийся в процессе твердения цемента гидроксид кальция в низкоосновные гидросиликаты кальция, что приводит к ускорению процессов структурообразования.

Незначительное увеличение сроков схватывания наблюдается у портландцемента с добавкой диатомита модифицированного гидроксидом кальция. Это обусловлено другими механизмами взаимодействия, которые

протекают более медленно.

Таким образом, как показывают исследования, активные минеральные добавки на основе диатомита незначительно сокращают сроки схватывания цемента.

Обобщенные реологические и структурно-механические свойства портландцемента с активными добавками представлены в табл. 4.3.

Таблица 4.3

Реологические и структурно-механические свойства портландцемента
с различными добавками

Наименование показателей	Цемент с добавкой			Цемент без добавки
	ДХВ	ДМИ	ДМКМЦ	
Сроки схватывания, час:				
- начало схватывания	1 час 34 мин.	1 час 56 мин.	1 час 28 мин.	1 час 20 мин.
- конец схватывания	3 часа 57 мин.	4 часа 27 мин.	3 часа 52 мин.	4 часа 01 мин.
Нормальная плотность, %	27,3	27,4	28,1	28
Прочность на сжатие, МПа	65,8	62,4	68,2	48
Прочность при изгибе, МПа	2,5	2,45	4,2	2,4

Проведены исследования влияния добавок на равномерность изменения объема цемента. Введение добавок в цемент привело к равномерному изменению объема цемента. Лепешки из цемента с добавкой не имеют трещин, а у лепешек из цементного теста без добавок имеется одна трещина.

В технологическом процессе важной операцией является способ введения добавки в цемент.

На практике добавки в цемент вводятся несколькими способами. Наиболее традиционным является способ, когда добавки в цемент вводят с водой затворения, при этом тщательно перемешивая цементное тесто (раздельный способ приготовления).

Другой способ введения добавки заключается в совместном помолу цемента и добавки. Для дисперсных систем, склонных к агрегации частиц

при добавлении воды, добавку вводят совместно с пластификатором.

Критерием оценки эффективности способа введения добавки в цемент принята прочность цементного камня на сжатие. Результаты исследований представлены в табл. 4.4.

Таблица 4.4

Влияние способа введения добавки на прочность цементного камня при сжатии

Способ введения добавки в цемент	Цемент с добавкой			Цемент без добавки
	ДХВ	ДМИ	ДМКМЦ	
Раздельный способ	57,8	54,8	59,9	42,2
Раздельный способ введения совместно с суперпластификатором С-3	70,1	64,8	76,2	51
Совместное измельчение добавки с цементом	40,4	41	31,6	42,2

Проведенные исследования показывают, что наиболее эффективным способом введения добавки является раздельный способ. В этом случае повышается прочность цементного камня на сжатие (табл. 4.4). Введение добавки в цемент при раздельном способе с добавлением пластификатора еще больше усиливает этот эффект. Это обусловлено тем, что добавление суперпластификатора в цемент способствует более равномерному распределению добавки в объеме цемента. Менее эффективным способом введения добавки является совместный помол добавки с цементом. При этом способе прочность цементного камня значительно снижается (табл. 4.4). Это происходит потому, что основные группы на поверхности добавки при помолу разрушаются, и она теряет свою активность.

Таким образом, проведенные исследования показали, что разработанные добавки не оказывают отрицательного влияния на основные

технологические свойства цемента, при этом существенно повышают прочность цементного камня.

Важнейшими показателями эксплуатационных свойств бетонов являются кинетические характеристики изменения их во времени. Для бетонов, твердеющих длительное время в воздушно-влажностных условиях к одной из таких характеристик относится прочность и кинетика её изменения во времени. Нами проведены сравнительные исследования набора прочности портландцемента модифицированного активными минеральными добавками. На рис. 4.1 представлена кинетика набора прочности портландцемента и портландцемента с модифицирующими добавками.

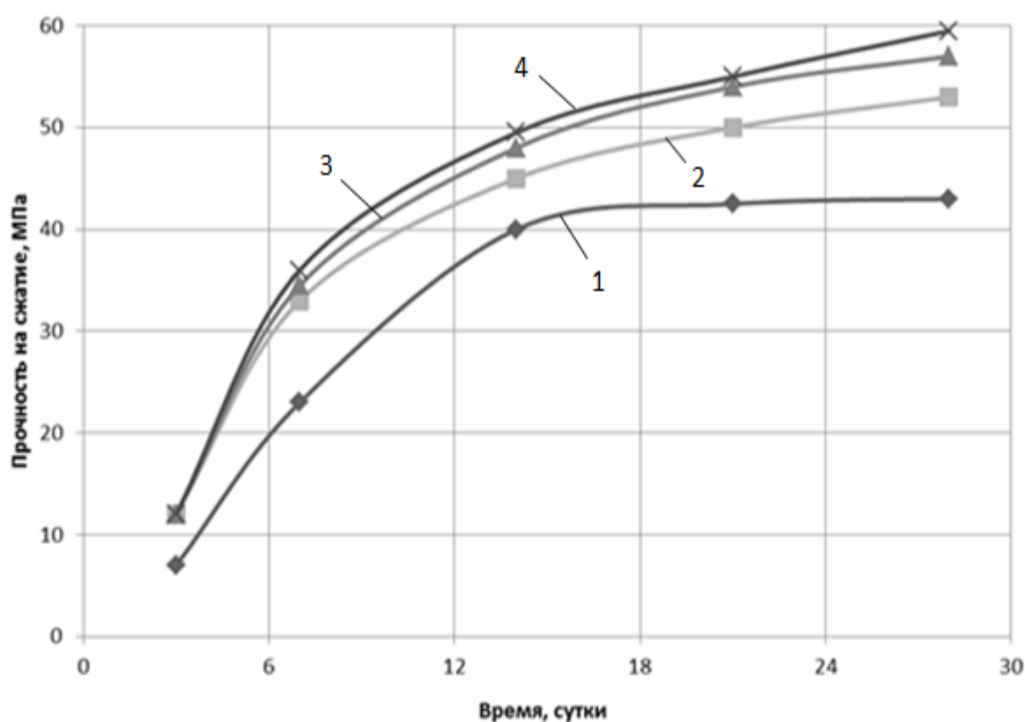


Рис. 4.1. Кинетика набора прочности смешанного вяжущего. 1 – портландцемент; 2 – портландцемент с добавкой диатомита модифицированного гидроксидом кальция; 3 – портландцемент с добавкой диатомита модифицированного соляной кислотой; 4 – портландцемент с добавкой диатомита модифицированного углеродными микрочастицами.

Из рис. 4.1 видно, что у портландцемента наблюдается интенсивный рост прочности в начальный период твердения, затем постепенно происходит затухание набора прочности и выход на стабилизированную величину прочности. Рост прочности у этого вяжущего происходит в течение 28 суток.

Совершенно иной характер роста прочности у портландцемента модифицированного добавками ДХВ, ДМКМЦ, ДМИ. На кривых набора прочности портландцемента модифицированного добавками не наблюдается горизонтальный участок.

В классическом виде кинетика изменения прочности описывается экспоненциальной зависимостью вида:

$$R = R_m(1 - \exp^{-kt}) = R_{28} \cdot e^{-kt}, \text{ где } kt = \ln \frac{R_m}{R}, R_m = R_{28} - \text{прочность после 28 суток}$$

$$\text{твердения, } R = R_m \cdot e^{-kt} = R_{28} \cdot e^{-kt}$$

где t – время твердения; k – коэффициент, зависящий от состава вяжущего.

Приведенная зависимость является общеизвестной формулой кинетических закономерностей, для оценки которой данные экспериментов представляются в полулогарифмических координатах ($t - \ln R$), после чего определяется степень их приближения к линейной функции. Наиболее точное приближение результатов расчета и экспериментальных исследований дает формула Болomeя-Скрамтаева $R = R_{28} \frac{\lg t}{\lg 28}$. Сопоставление экспериментальных результатов с расчетными приведено в табл. 4.5.

Таблица 4.5

Сопоставление результатов расчета прочности по формуле Болomeя-Скрамтаева с экспериментом

Время твердения, сутки	Прочность на сжатие, рассчитанная по формуле Болomeя-Скрамтаева	Прочность на сжатие, МПа (эксперимент)
1	2	3
Контрольный состав		
3	7,3	5,5
7	26,0	23,0
14	35,2	39,4
21	40,6	44
28	44,4	44,4

Окончание таблицы 4.5

1	2	3
Цемент с добавкой ДХВ		
3	10,0	10,6
7	35,4	34,6
14	48,0	48,0
1	2	3
21	55,4	55,6
28	60,6	60,6
Цемент с добавкой ДМИ		
3	9,4	7,2
7	33,2	33,0
14	45,2	46,4
21	52,0	52,0
28	57,0	57,0

4.2 Водопоглощение и пористость цементного камня с минеральными добавками.

Водопоглощение цементного камня характеризуется приращением массы образцов во времени в процессе их насыщения в воде. Кинетика водопоглощения композиций, модифицированных активными минеральными добавками представлена на рис. 4.2.

Как видно из рис. 4.2, водопоглощение цементного камня с минеральной добавками ДХВ, ДКМЦМ практически не изменилось по сравнению с контрольными образцами. Незначительно увеличилось водопоглощение цементного камня, модифицированного добавками ДМИ.

Показатели пористости определялись в соответствии с методикой ГОСТ 12730.3-78 по кинетике водопоглощения. Параметрами, характеризующими пористость, являлись: средний размер пор $\bar{\lambda}$ и показатель степени однородности пор α . Результаты проведенных расчетов приведены в табл. 4.6.

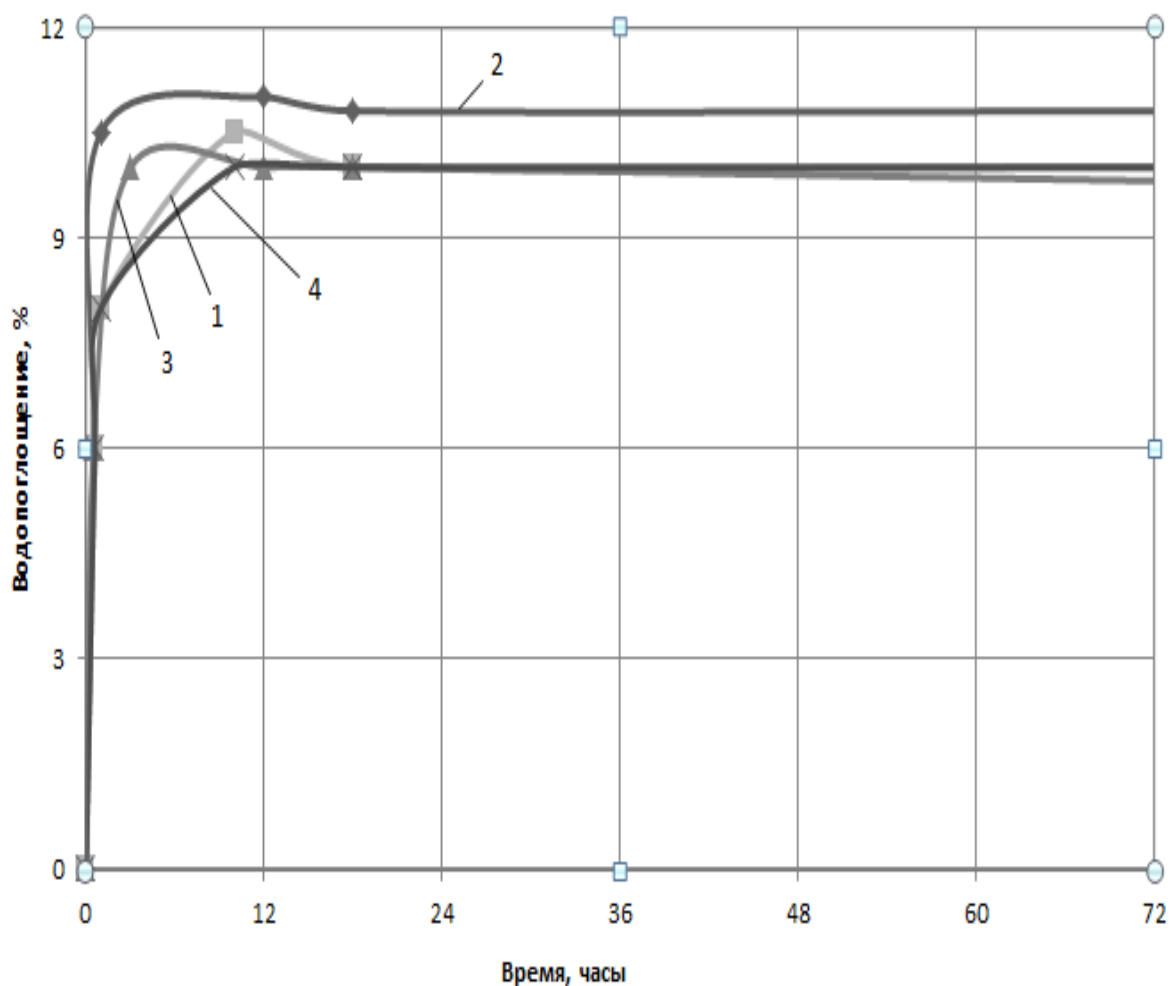


Рис. 4.2. Кинетика водопоглощения портландцемента модифицированного активной минеральной добавкой 1 – ДХВ; 2 – ДМИ; 3 – ДМКМЦ; 4 – образцы без добавок.

Согласно экспериментальным данным табл. 4.6 при введении добавок возрастает плотность цементного камня, пористость его практически не изменяется.

Средний размер пор с добавкой ДХВ, ДМКМЦ практически такой же, что и у цемента без добавки. Более чем в 2 раза возрос средний размер пор у цементного камня с добавкой ДМИ. Незначительное увеличение среднего размера пор наблюдается у цементного камня с добавкой ДМКМЦ. Подобное изменение наблюдается у показателя односторонности пор. Показатели водопоглощения согласуются с пористостью цементного камня.

Показатели водопоглощения и пористости портландцемента
с добавкой модифицированного диатомита

Вид вяжущего	Плотность в сухом состоянии, кг/м ³	Водопоглощение по массе, W _м , %	Объем открытых капиллярных пор, П _о , %	Показатели пористости по кинетике водопоглощения						
				W _{t₂} , %	W _{t₂} , %	$\bar{\lambda}_1$	W _{t₁} , %	W _{t₁} , %	α	λ
Портландцемент	2011	9,78	19,67	8,23	0,84	1,85	5,45	0,56	0,61	3,42
Портландцемент с добавкой диатомита модифицированного соляной кислотой	2177	9,98	21,72	8,68	0,87	1,9	5,81	0,58	0,63	3,6
Портландцемент с добавкой диатомита модифицированного гидроксидом кальция (ДМИ)	2208	10,26	22,65	9,75	0,95	3	7,26	0,71	0,75	9
Портландцемент с добавкой диатомита модифицированного микрочастицами углерода (ДКМЦМ)	2100	9,83	20,4	8,54	0,86	1,87	5,58	0,57	0,61	3,51

Со временем портландцемент с добавкой диатомита, модифицированного гидроксидом кальция, улучшит показатели водостойкости за счет карбонизации ионов кальция на поверхности диатомита. Таким образом, разработанные добавки практически не изменяют водопоглощение цементного камня.

Важным является установление сорбционного увлажнения портландцемента с минеральными добавками при хранении и потерях его активности. Многие цементы через месяц после их изготовления теряют 10-15% своей активности. В процессе длительного хранения наибольшую потерю активности показывают вяжущие с более высокой удельной поверхностью – высокомарочные и быстротвердеющие [48].

Снижение активности, слеживание и образование комков вяжущего, обусловлены, главным образом, воздействием парообразной воды, а также углекислого воздуха. В связи с этим были проведены исследования по изучению гигроскопичности портландцемента с добавкой модифицированного диатомита, т.е. их способности сорбировать водяные пары из атмосферы.

Процесс поглощения водяных паров из воздуха и взаимодействие их с вяжущим весьма сложен и складывается из следующих связанных между собой этапов [48]. Первый этап – сорбция паров воды водорастворимыми составляющими вяжущего. При этом на поверхности вяжущего образуется слой насыщенного водного раствора. Давление паров этого раствора в порах обычно меньше, чем давление паров воды, насыщающих наружный воздух. На динамику гигроскопического поглощения влаги влияют многие факторы, прежде всего, относительная влажность и температура воздуха, удельная поверхность вяжущего и его состав, скорость диффузии водяного пара, степень уплотнения вяжущего и т.д. Второй этап – капиллярная конденсация. Как только в капиллярах конденсируется жидкость, в них появляются мениски. Вогнутость и выпуклость мениска жидкости между частицами вяжущего соответственно затрудняет или облегчает конденсацию. Третий этап – химическое взаимодействие поглощенной влаги с составляющими

смешанного вяжущего. Все эти три этапа накладываются один на другой. Капиллярная конденсация пара неразрывно связана с сорбцией, а от степени конденсации влаги зависят процессы гидратации клинкерных минералов в хранящемся вяжущем.

Для определения сорбции водяного пара фиксировалось увеличение массы проб вяжущего, хранящегося в открытых условиях при относительной влажности воздуха 70-75% и постоянной температуре $t = 20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ в течение 6 месяцев. Испытывались портландцементы модифицированные минеральными добавками.

На рис. 4.3 представлены изотермы сорбции водяных паров портландцементом с минеральными добавками.

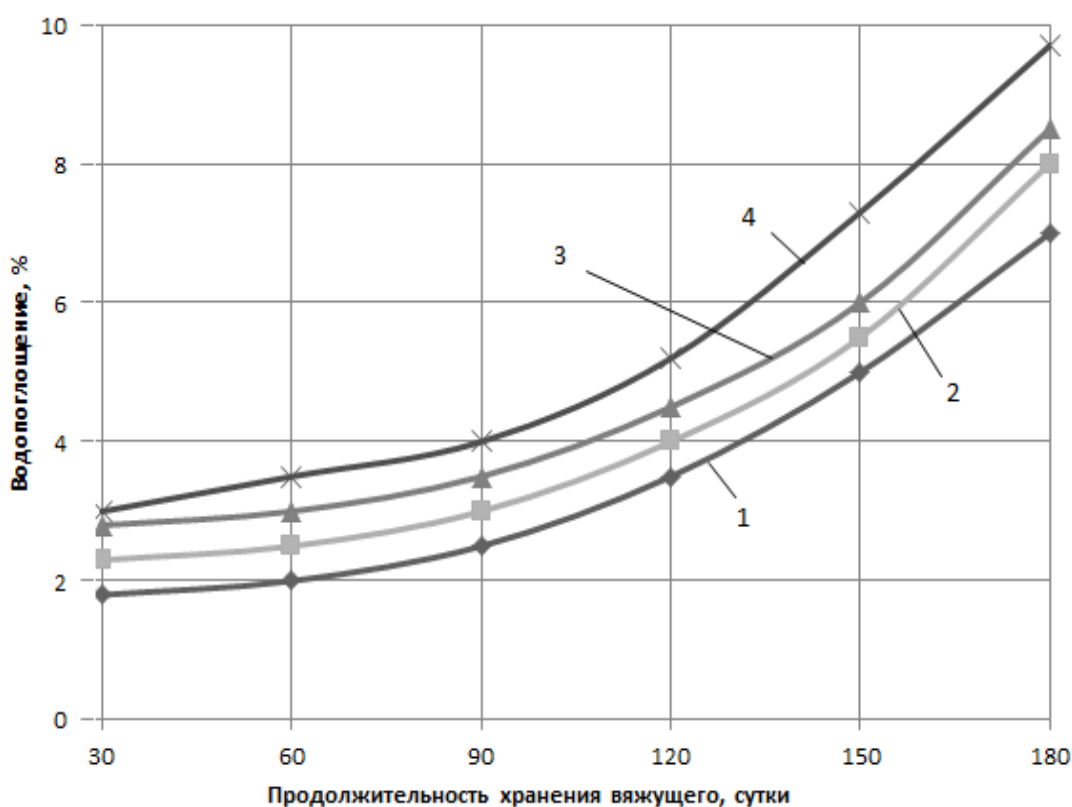


Рис. 4.3. Изотермы сорбции портландцемента с минеральными добавками. 1 – портландцемент без добавок; 2 – портландцемент с добавкой ДХВ; 3 – портландцемент с добавкой ДМКМЦ; 4 – портландцемент с добавкой ДМИ.

Как видно из рис. 4.3, сорбционное увлажнение цемента с добавкой модифицированного диатомита незначительно увеличилось. Это обусловлено тем, что диатомит имеет высокую пористость.

4.3 Морозостойкость цементных композитов с добавкой модифицированного диатомита.

Долговечность цементных композитов зависит во многом от поровой структуры цементного камня. Строение порового пространства цементного камня, определяющее его морозостойкость, зависит от целого ряда факторов. Косновным из них относятся в/ц, степень гидратации цемента, условия твердения, тонкость помола цемента и т.д. В частности, морозостойкость цементных композитов падает при снижении степени гидратации цемента.

Морозостойкость материалов характеризует их способность в водонасыщенном состоянии противостоять воздействию знакопеременных температур. Вода, проникающая в поры материала, при отрицательных температурах замерзает, и за счет увеличения объема создает растягивающие напряжения в структуре материала. К этим напряжениям суммируются напряжения, возникающие от разности коэффициентов температурного расширения составляющих материалов.

Для испытания цементных композитов на морозостойкость изготавливали составы равной подвижности. Результаты испытаний приведены на рис. 4.4.

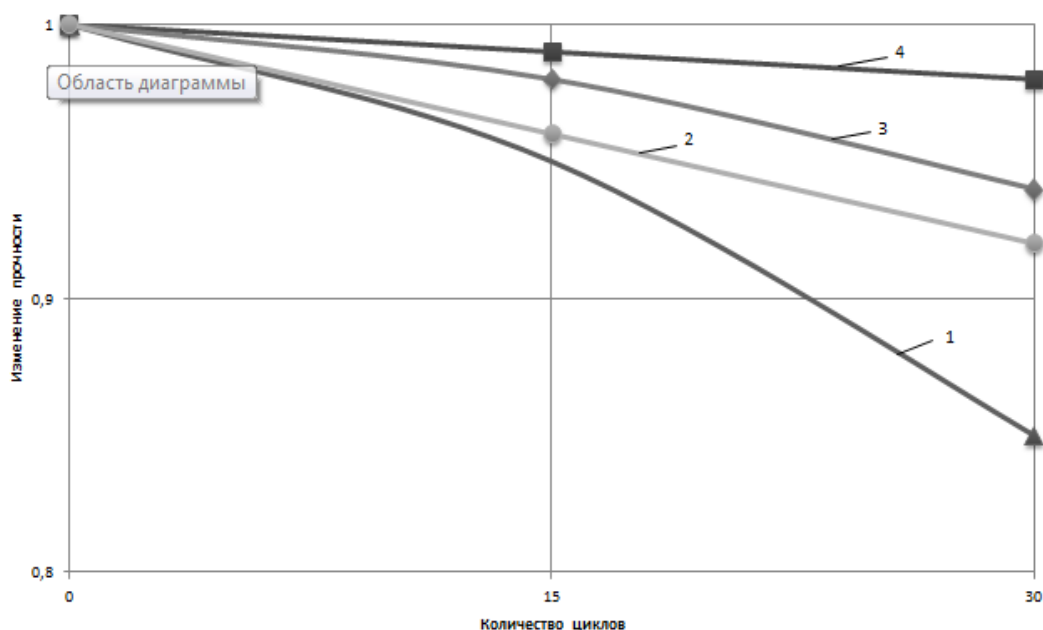


Рис. 4.4. Изменение прочности цементных композитов от вида модификатора и количества циклов замораживания: 1 – цемент без добавки; 2 – цемент с добавкой ДМИ; 3 – цемент с добавкой ДХВ; 4 – цемент с добавкой ДМКМЦ.

Ранее проведенные исследования показали, что добавление модифицированного диатомита в цемент приводит к более интенсивной гидратации цемента, увеличению плотности цементного камня. Эти факторы способствовали повышению морозостойкости цементного камня с добавкой модифицированного диатомита (рис. 4.4).

4.4 Исследование структурообразования цементных композитов с добавкой модифицированного диатомита.

Известно, что процессы структурообразования цементных композитов определяются взаимодействиями, происходящими в контакте жидкой и твердой фаз, что зависит от количественного соотношения цемента и воды, а также количественного содержания, дисперсности и физико-химической активности наполнителей.

Процессы твердения минеральных вяжущих веществ, образующих гидратные соединения, можно разделить на три этапа:

- на первом этапе (начинающемся с момента смешивания связующего с водой) растворяется полугидрат и образуется его насыщенный раствор;
- на втором этапе идет взаимодействие воды с полуводными компонентами (в результате возникают двуводные структуры в виде высокодисперсных кристаллических частичек) и образуются коллоидные частицы двугидрата, перекристаллизовываются с образованием более крупных кристаллов, что сопровождается затвердеванием системы и ростом ее прочности.

Следует отметить, что, как правило, все три этапа накладываются друг на друга, т.е. практически идут одновременно. Механизм образования гидратных соединений зависит от свойств материалов и условий, при которых идет реакция между ними и водой.

Для установления структурных изменений происходящих в цементных композитах с добавкой модифицированного диатомита были проведены

рентгеноструктурные исследования на рентгеновском дифрактометре Дрон-6 с ионизационной регистрацией интенсивности рентгеновских лучей. Идентификация фаз производилась по наиболее интенсивным линиям.

Исходный вяжущий материал был представлен портландцементом М500. В качестве добавок использовали немодифицированный диатомит и модифицированный соляной кислотой, известью и микрочастицами углерода. Снятие рентгенограмм производилось через 1, 3 и 28 суток твердения. Полученные результаты представлены на рис. 4.5 – 4.8.

Анализ полученных результатов показывает, что интенсивность безводных силикатных фаз C_3S (2,776 и 2,73 Å) и C_2S (2,785 и 2,748) относительно отражений $Ca(OH)_2$ (2,63 Å) в образцах №17, №18 и №23 в возрасте до 28 суток значительно выше, что свидетельствует об активации процессов гидратации в образцах со всеми модификаторами.

Самая низкая интенсивность безводных силикатных фаз отмечается в образцах модифицированных диатомитом с углеродными частицами и диатомитом модифицированных соляной кислотой. Косвенно это свидетельствует об увеличении скорости гидратации и гидролиза силикатных фаз в присутствии этих добавок.

Отражения извести ($d=1,93$; 1,79; 1,485 Å) в контрольном образце несколько выше, чем в образцах с добавками, что свидетельствует о присутствии её в свободном несвязанном состоянии. В образцах с добавками модифицированного диатомита $Ca(OH)_2$ может вступать во взаимодействие с аморфным кремнеземом диатомита с образованием гидросиликатных структур, осаждающихся на частицах микронаполнителей и углеродных частицах.

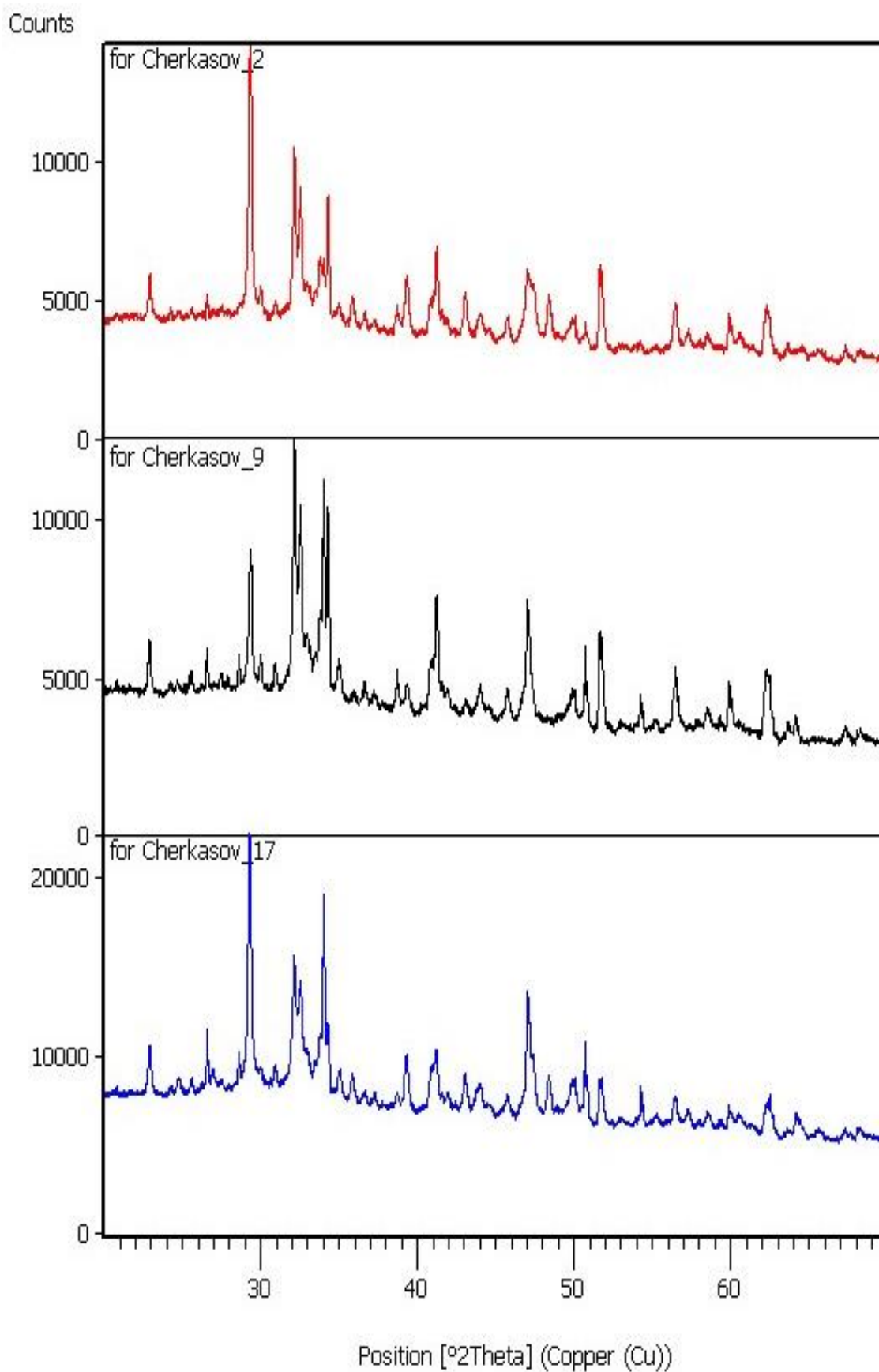


Рис. 4.5. Рентгенограммы цемента с добавкой диатомита модифицированного известью (ДМИ)
 2 – 1-е сутки твердения, 9 – 3-и сутки твердения, 17- 28-е сутки твердения.

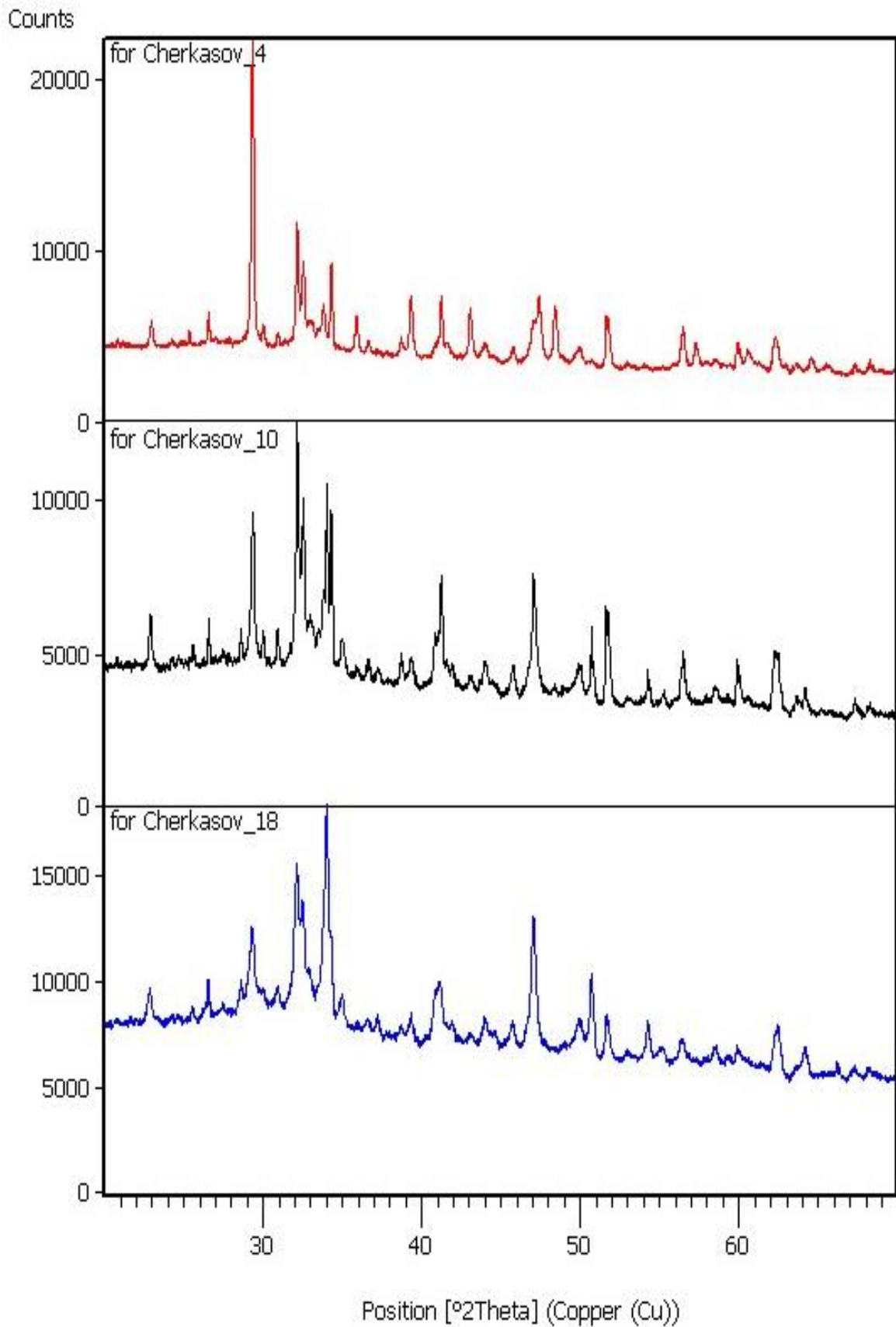


Рис. 4.6. Рентгенограммы цемента с добавкой диатомита модифицированного соляной кислотой (ДХВ)

4 – 1-е сутки твердения, 10 – 3-и сутки твердения, 18 - 28-е сутки твердения,.

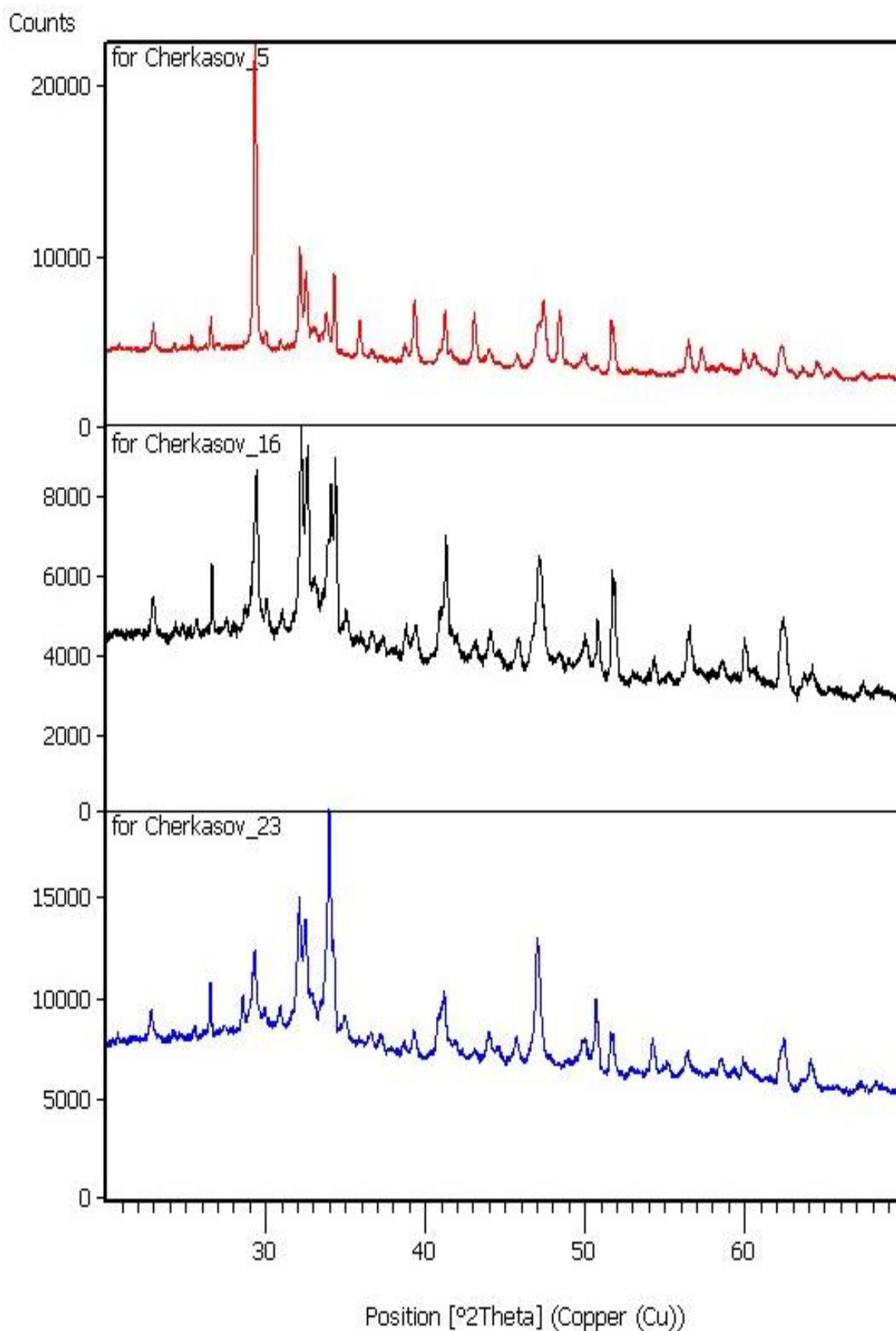


Рис. 4.7. Рентгенограммы цемента с добавкой диатомита модифицированного микрочастицами углерода (ДМКМЦ)

5 – 1-е сутки твердения, 16 – 3-и сутки твердения, 23 - 28-е сутки твердения.

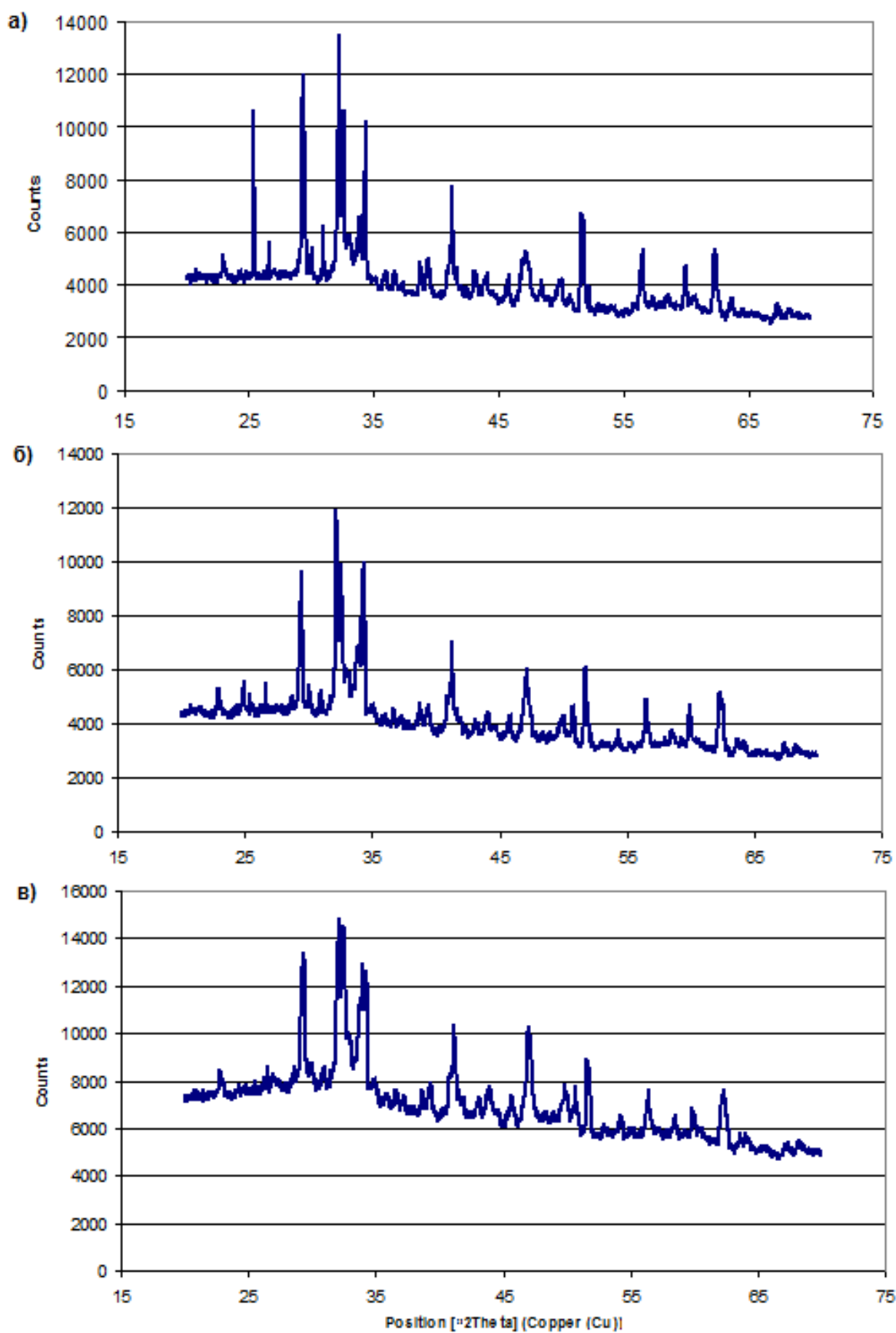


Рис. 4.8 Рентгенограммы цемента без добавок

а - 1-е сутки твердения, б - 3-и сутки твердения, в - 28 сутки твердения.

В образцах с добавлением модифицированного диатомита отражения силикатных структур имеют многоступенчатый вид, что свидетельствует о том, что на поверхности цементных зерен в местах выхода силикатных минералов в присутствии гидратной извести и модифицированного диатомита, образуются тонкодисперсные деформировано-напряженные гидросиликатные структуры различного строения. Возможно, именно подобные мелкокристаллитные структуры способствуют повышению прочности цементного камня с добавками.

Следует предположить, что наиболее интенсивно гидролизная известь связывается диатомитом, модифицированным известью, о чем свидетельствуют примерно равные сравнительные значения интенсивностей $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и силикатных фаз в интервале углов $2\theta=30-35^\circ$. В образцах с добавками диатомита модифицированного соляной кислотой и углеродными частицами сравнительная интенсивность $\text{Ca}(\text{OH})_2$ несколько выше.

Интенсивность отражений этtringита ($d=3,88\text{ \AA}$) примерно равны в образцах №20 (контр.), №17, №18 и №23, однако интенсивность отражений этtringита при $d=2,209$ в возрасте 28 суток выше в контрольном образце, что свидетельствует о стабильном его состоянии и замедлении перекристаллизации в моногидросульфаталюминат кальция (ГСАК-1) ($2,206\text{ \AA}$) и др.

Практически во всех образцах с добавками интенсивность этtringита (при $d=3,88$ и $2,209\text{ \AA}$) снижается к 28 суткам по сравнению с ранними сроками, что свидетельствует о его перекристаллизации в моносulfатную форму.

В образце с диатомитом, модифицированном углеродными частицами в возрасте 28 суток, наряду с гидратами C_3AH_6 ($2,04$; $2,30\text{ \AA}$) присутствуют метастабильные AFm-фазы C_2AH_8 ($1,75\text{ \AA}$), и, возможно, $\text{C}_4\text{AH}_{13-19}$, что свидетельствует о некоторой стабилизации гидроалюминантных фаз в присутствии добавок. Этtringит ($d=3,88$; $3,48\text{ \AA}$) в контрольном образце интенсивно образуется в ранние сроки 1 сут., и количество его снижается к

28 суткам вследствие его перекристаллизации. В образцах с добавками, судя по незначительному снижению интенсивности, не происходит резкой перекристаллизации этtringита к 28 суткам, что, очевидно, способствует общему укреплению структуры, поскольку поздняя перекристаллизация AFt-фаз приводит к высвобождению гидратной воды, протеканию процессов вторичной кристаллизации гидратов AFm-фаз, изменению плотности и пористости гидроалюминатных фаз и, в целом, «к расшатыванию» и разуплотнению структуры. В образцах с исследуемыми добавками, очевидно, подобные процессы протекают менее интенсивно в отличие от контрольного состава. В узком интервале углов $2\theta=48-52^\circ$ для контрольного образца в отличие от образцов с добавками характерна высокая интенсивность отражений при $d=1,75 \text{ \AA}$, которую возможно отнести к метастабильным гидроалюминатам кальция C_2AH_8 , имеющим слоистую структуру близкую по строению к $Ca(OH)_2$, получаемую из структуры $Ca(OH)_2$ при замене ионов кальция Ca^{2+} на ионы Al^{3+} или Fe^{3+} . Очевидно это свидетельствует о том, что процессы перекристаллизации AFm-фаз в наиболее термодинамически устойчивую фазу C_3AH_6 в контрольном составе несколько замедлено. Для образцов с добавками модифицированного диатомита (особенно с известью) характерно присутствие отражений C_3AH_6 (2,30; 1,60 \AA). Процессы перекристаллизации AFm-фаз в кубические структуры C_3AH_6 происходит замедленно, но чем быстрее они завершаются, тем более стабильной становится структура цементного камня. Полученные результаты рентгенофазного анализа полностью подтверждают теоретические предпосылки и экспериментальные результаты.

4.5 Выводы по 4 главе

1. Изучены основные свойства портландцемента с минеральными добавками:

- установлено, что активные минеральные добавки незначительно уменьшили сроки схватывания портландцемента;

- нормальная плотность цементного теста с добавкой ДХВ и ДМИ составляет 27,3% и 27,4% с добавкой ДМКМЦ – 28,1%, а портландцемента без добавок – 28%, т.е. добавки практически не оказывают существенного влияния на водопотребность;

- установлено, что минеральные добавки положительно влияют на равномерность изменения объема цементного камня;

- выявлено, что цементный камень на портландцементе с минеральными добавками более интенсивно набирает прочность по сравнению с образцами без добавок;

- показано, что активные минеральные добавки практически не изменяют водопоглощение цементного камня;

- установлено, что наиболее эффективным способом введения добавок в цемент является отдельный способ с применением суперпластификаторов.

2. Изучены процессы структурообразования цементных композитов с добавкой модифицированного диатомита.

Рентгеноструктурный анализ показал, что в цементном камне с модифицированной добавкой остаточное количество безводных силикатных фаз C_3S (2,776 и 2,73 Å) и C_2S (2,785 и 2,748 Å) в возрасте 28 суток понижено, что свидетельствует об активации процессов гидратации в цементах со всеми видами добавок. Установлено, что в цементах с добавкой модифицированного диатомита известь вступает во взаимодействие с аморфным кремнеземом диатомита с образованием на поверхности его частиц гидросиликатных структур, осаждающихся на частицах микронаполнителя (добавки) и углеродных частицах. В цементах с добавкой модифицированного диатомита отражения силикатных структур имеют многоступенчатый вид, что свидетельствует о том, что на поверхности цементных зерен в местах выхода силикатных минералов в присутствии гидратной извести и модифицированного диатомита образуются тонкодисперсные деформировано-напряженные гидросиликатные структуры различного строения, которые способствуют повышению прочности цементного камня с добавками.

5 БЕТОНЫ НА ОСНОВЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА С ДОБАВКОЙ МОДИФИЦИРОВАННОГО ДИАТОМИТА

5.1 Влияние количества портландцемента с добавкой модифицированного диатомита в составе бетонной смеси на прочность бетона.

Введение модифицированного диатомита в цемент приводит, по существу, к повышению его активности. В связи с этим, при одинаковом расходе цемента будет повышаться прочность бетона или же при сохранении марки бетона можно будет снизить расход цемента. С этой целью проведены исследования прочности бетона. Состав бетонных смесей приведён в табл. 5.1. Данный состав был рассчитан на бетон класса В20.

Таблица 5.1

Составы бетонных смесей

Номер состава	Расход компонентов на 1 м ³ смеси, кг						
	Цемент М400	Щебень	Песок	Вода	ДХВ	ДМИ	ДМКМЦ
Состав 1 (контрольный)	355	1150	730	186	-	-	-
Состав 2	355	1150	730	186	8,2	-	-
Состав 3	355	1150	730	186	-	8,2	-
Состав 4	355	1150	730	186	-	-	6,15

Примечание: ДХВ – диатомит, модифицированный соляной кислотой; ДМИ – диатомит, модифицированный гидроксидом кальция; ДМКМЦ – диатомит модифицированный микрочастицами углерода.

Приведённые составы бетонных смесей имели практически одинаковую подвижность. Из составов бетонных смесей, приведенных в табл. 5.1 изготавливали бетонные кубики размером 10 x 10 x 10 см, которые твердели во влажностных условиях в течение 28 суток. После высушивания образцы испытывали на сжатие. Результаты испытаний приведены в табл. 5.2.

Таблица 5.2

Результаты испытаний бетона на сжатие

Номер состава	Плотность бетона, кг/м ³	Прочность на сжатие, МПа	Прирост прочности, %
Состав 1 контрольный	2330	20,2	-
Состав 2	2365	26,5	+31,1
Состав 3	2350	24,6	+21,3
Состав 4	2370	27,1	+34,1

Результаты испытаний показали, что бетоны на цементах с добавкой модифицированного диатомита повышают класс прочности бетона до В25 и выше. В настоящее время бетонные смеси приготавливают в основном с добавлением суперпластификаторов. В связи с этим было исследовано совместное влияние суперпластификатора и добавки модифицированного диатомита на прочность бетона. В таблице 5.3 приведены результаты испытания бетонов с одинаковыми расходами цемента, при В/Ц = 0,43 и содержании суперпластификатора С-3 в количестве 0,8% от массы цемента.

Таблица 5.3

Результаты испытаний бетона с суперпластификатором и модифицирующими добавками

Номер состава	Плотность бетона, кг/м ³	Прочность на сжатие, МПа	Прирост прочности, %
Состав 1 контрольный	2355	29,0	-
Состав 2	2380	38,7	33,4
Состав 3	2390	39,2	35,2
Состав 4	2370	36,4	25,5

При совместном действии модифицирующих добавок и

суперпластификатора обнаружен синергетический эффект, проявляющийся в большем повышении прочности бетона по сравнению с прочностью цементного камня с добавками-модификаторами без суперпластификатора. За счет уменьшения водосодержания в бетонной смеси, улучшения реотехнологических свойств и образования стесненных контактных взаимодействий через более тонкие прослойки воды более полно протекают процессы гидросиликатного образования.

5.2 Рекомендации по подбору состава бетонов на основе портландцемента с добавкой модифицированного диатомита.

Вышеприведенные эксперименты показали, что применение портландцемента с добавкой модифицированного диатомита при приготовлении составов бетона приводит к снижению расхода цемента. Это обстоятельство позволяет считать, что введение добавки в портландцемент приводит к повышению его активности. На основании проведенных экспериментов активность портландцемента при добавлении модифицированного диатомита рекомендуется увеличивать на 40%. В дальнейшем расчет состава бетонов осуществлялся по известной методике подбора составов тяжелых бетонов.

Для подтверждения выдвинутых предположений были запроектированы составы бетонов марки 400. Бетон изготавливался из песка средней крупности плотностью 2,63 кг/л, гранитного щебня крупностью 10 мм, плотностью 2,6 кг/л, объемной массой 1,48 кг/л, портландцемента М500.

Далее определяем В/Ц для марки цемента М500.

$$B/C = \frac{A \cdot R_u}{R_c + A \cdot 0,5 \cdot R_u} = \frac{0,6 \cdot 500}{400 + 0,6 \cdot 0,5 \cdot 500} = 0,5$$

где R_c – марка цемента, R_b – марка бетона. Марку цемента с добавкой модифицированного диатомита принимаем 700 и определяем В/Ц

$$B/C = \frac{A \cdot R_{ц}}{R_{б} + A \cdot 0,5 \cdot R_{ц}} = \frac{0,6 \cdot 700}{400 + 0,6 \cdot 0,5 \cdot 700} = 0,61$$

Бетон проектируем с ОК=4 см. По графикам при ОК=4 см и заполнителе 10 мм определяем количество воды, которое равно $V=205 \text{ л/м}^3$.

Количество цемента равно:

при марке цемента М500

$$C = B : B/C = 205 : 0,51 \approx 400 \text{ кг на } 1 \text{ м}^3$$

при марке цемента М700

$$C = 205 : 0,61 = 328 \text{ кг на } 1 \text{ м}^3$$

Пустотность щебня составляет

$$P_{щ} = 1 - \frac{\rho}{\gamma} = 1 - \frac{1,48}{2,6} = 0,43$$

Коэффициент раздвижки равен $\alpha = 1,38$. Расход щебня определяем по следующей формуле:

$$Щ = \frac{1000}{\alpha \cdot \frac{P_{щ}}{\gamma} + \frac{1}{\rho_{щ}}} = \frac{1000}{\frac{1,38 \cdot 0,43}{1,48} + \frac{1}{2,6}} = 1270 \text{ кг/м}^3$$

Расход песка находим по следующей формуле:

$$П = \left[1000 - \left(\frac{щ}{\rho_{щ}} \right) + B + \frac{щ}{\rho_{щ}} \right] \cdot \rho_n$$

Расход песка составляет:

при марке цемента М500

$$П = \left[1000 - \left(\frac{410}{31} \right) + 205 + \frac{1270}{2,6} \right] \cdot 2,63 = 771 \text{ кг/м}^3$$

при марке цемента М700

$$П = \left[1000 - \left(\frac{328}{31} \right) + 205 + \frac{1270}{2,6} \right] \cdot 2,63 = 778 \text{ кг/м}^3$$

Объемная масса бетонной смеси равна:

при марке цемента М500

$$410 + 205 + 1270 + 771 = 2656 \text{ кг/м}^3$$

при марке цемента М700

$$328 + 205 + 1270 + 778 = 2581 \text{ кг/м}^3$$

Для экспериментальной проверки состава бетона изготавливали пробную порцию бетонной смеси. При принятом размере щебня размеры бетонных образцов были приняты 10 x 10 x 10 см.

Корректировка состава бетонной смеси осуществлялась с учетом равной подвижности бетонной смеси. За контрольный состав был принят состав бетонной смеси на цементе М500. Состав бетонной смеси на цементе модифицированном активной минеральной добавкой (марка М700) подвергся корректировке. Для получения равноподвижной смеси в составе на цементе М700 необходимо было увеличить количество цемента до 350 кг.

Из рассчитанных составов было изготовлено по 6 образцов бетона, которые твердели во влажных условиях в течение 28 суток. После этого образцы испытывали на сжатие. Результаты испытаний приведены в табл.5.4.

Таблица 5.4

Результат испытаний на сжатие бетонных образцов

№ образца	Прочность на сжатие бетона на цементе марки М500, кг/см ³	Прочность на сжатие бетона на цементе модифицированном активной минеральной добавкой, кг/см ³
1	386	379
2	394	391
3	397	393
4	391	395
5	393	390
6	378	396
Средняя прочность	389,8	390,6

Результаты испытаний показали, что сравниваемые бетоны имеют равную прочность. Таким образом, применение цемента модифицированного

активной минеральной добавкой позволяет экономить до 15% цемента на 1 м^3 .

Проведенные исследования подтвердили правильность выбранной методики подбора составов бетонной смеси. Для получения адекватных результатов при подборе составов бетонных смесей на портландцементе с добавкой модифицированного диатомита необходимо при практической реализации расчетных составов бетонов расчетное количество цемента увеличивать на 7%.

5.3 Разработка технологической схемы производства добавки.

Принципиальная схема производства модифицирующей добавки выглядит следующим образом (рис. 5.1). Диатомит и необходимое количество извести (или другого модификатора) добавляют в подогреваемую емкость, затем заливают водой и при постоянном перемешивании выдерживают при температуре $93 - 95\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение $2 - 2,5$ часов. После этого готовую массу охлаждают и удаляют свободную жидкость путем выдержки массы на сетках с мелкой ячейкой. Процесс охлаждения и удаления влаги необходимо совместить. Готовый продукт в виде пасты расфасовывают в закрытые пластиковые емкости. Это обусловлено тем, что при длительном хранении происходит карбонизация и ее активность будет снижаться. Во избежание этого добавку необходимо расфасовывать в закрытые емкости. При модифицировании диатомита минеральными кислотами, массу после удаления влаги и охлаждения отправляют на сушку и затем расфасовывают во влагонепроницаемые мешки. Каждая партия добавки должна снабжаться паспортом, в котором указывается влажность смеси, рекомендуемое количество добавки на тонну цемента.

Технологическая схема производства активной минеральной добавки включает следующие элементы: 1 – склад исходных материалов (диатомит, известь), 2 – подогреваемая емкость, в которой проводится синтез

минеральной добавки, 3, 4 – дозаторы соответственно диатомита и извести, 5 – емкость для приема готового продукта, 6 – участок расфасовки добавки, 7 – склад готовой продукции.

Подача исходных материалов со склада осуществляется следующим образом. Диатомит подается в емкость скребковым транспортом, а известковое молоко насосом. Для расфасовки готового продукта предлагается использовать растворонасос.

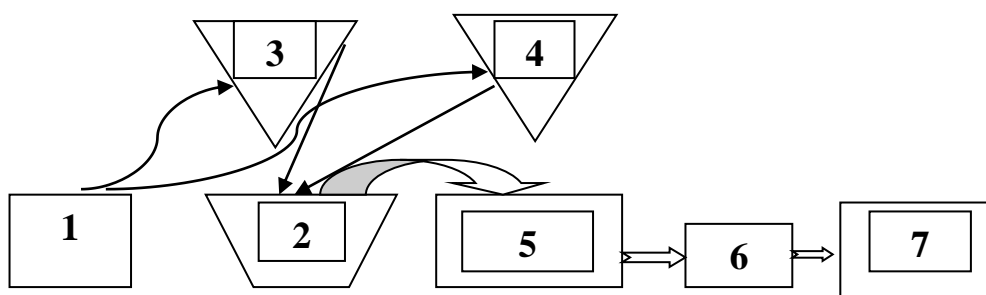


Рис. 5.1. Принципиальная схема производства активной минеральной добавки: 1 – склад исходных материалов, 2 – подогреваемая емкость, 3, 4 – дозаторы, 5 – емкость для хранения готового продукта, 6 – участок расфасовки, 7 – склад готовой продукции.

Производство добавок не требует больших энергетических затрат, что очень важно при дефиците энергоносителей.

5.4 Технология приготовления бетонной смеси на портландцементе с добавкой модифицированного диатомита.

Принципиальная схема приготовления бетонной смеси на портландцементе с добавкой модифицированного диатомита приведена на рис. 5.2.

Приготовление бетонной смеси производят в следующей последовательности: в работающий бетоносмеситель подают последовательно воду, затем добавку и перемешивают в течение 30 сек. В эту суспензию добавляют цемент и перемешивают в течение 60 секунд. После этого подается песок, щебень и остаток воды и перемешивается в течение 2

минут. Готовую бетонную смесь подают в накопительную емкость.

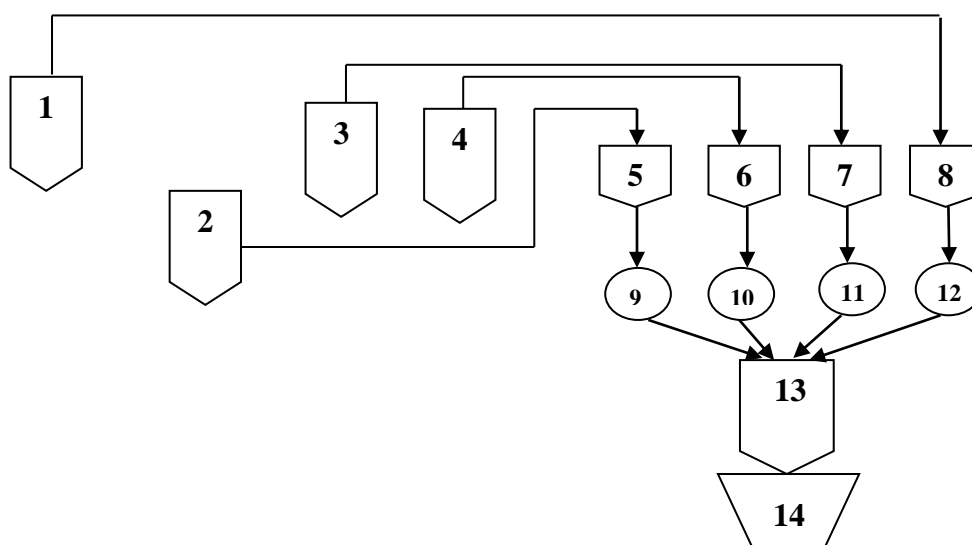


Рис. 5.2 Технологическая схема приготовления бетонной смеси на портландцементе с добавкой модифицированного диатомита: 1 – склад песка, 2 – склад добавки; 3 – склад щебня; 4 – склад цемента; 5, 6, 7, 8 – расходные бункера добавки, цемента, щебня, песка; 9, 10, 11, 12 – дозаторы добавки, цемента, щебня, песка; 13 – бетоносмеситель; 14 – бункер-накопитель бетонной смеси.

Бетонные смеси, содержащие кроме всего пластифицирующую добавку, готовят в следующей последовательности: в работающий бетоносмеситель подают воду, добавку, пластифицирующую добавку, затем цемент и перемешивают. В приготовленную пасту добавляют песок и щебень. Такое приготовление бетонной смеси позволяет более равномерно распределиться модифицированному диатомиту в цементе.

Как видно, технология приготовления бетонной смеси на портландцементе с добавкой модифицированного диатомита не требует значительных пределов и установки специального оборудования. Это существенно упрощает процесс внедрения разработки.

В ходе выполнения работы были разработаны три вида добавок, естественным образом встает вопрос в каких бетонах их применять. Добавки ДМИ и ДХВ рекомендуется применять в обычных бетонах к которым предъявляются требования по долговечности. Добавка ДМКМЦ существенно повышает прочность бетона на растяжение. В связи с этим её рекомендуется применять при приготовлении бетонов, к которым предъявляются

повышенные требования по трещиностойкости, например, в дорожном и гидротехническом строительстве.

5.5 Производственное внедрение и технико-экономическое обоснование применения портландцемента с добавкой модифицированного диатомита в производстве бетона на ОАО «Завод ЖБК-1».

На ОАО «Завод ЖБК-1» было изготовлено в несколько приемов более 50 м³ товарной бетонной смеси класса В25 на портландцементе с добавкой диатомита модифицированного соляной кислотой. Согласно расчетам заводской лаборатории на 1 м³ бетонной смеси приходится: портландцемент М400 – 480 кг, щебень- 1204 кг, песок – 516 кг, вода – 203 кг. С учетом того, что модифицированный диатомит повышает активность цемента, было принято снизить расход цемента до 410 кг. Приготовление бетонных смесей заключалось в дозировании и перемешивании составляющих их материалов. Добавка в цемент вводилась с водой затворения и тщательно перемешивалась с цементом, а затем загружались в смеситель другие компоненты. При приготовлении смесей материалы дозировали по массе: связующее, воду и добавки – с точностью до ±1%, заполнители – до ±2%. Для обеспечения требуемой точности применяли автоматические дозаторы. Бетонные смеси готовили в бетоносмесителях гравитационного действия. Подача компонентов в смеситель и перемешивание осуществлялись по общепринятой технологии.

Результаты испытаний приведены в табл. 5.4.

Таблица 5.4

Результаты испытаний бетона

№ п/п	Состав бетонной смеси, кг/м ³					Подвижность, см	Предел прочности при сжатии бетона, МПа
	цемент	песок	щебень	вода	До- бав ка		
1.	480	516	1204	203	-	10,5	23,4
2.	410	596	1204	180	8,2	9,8	23,1

Результаты испытаний показали, что применение портландцемента с добавкой модифицированного диатомита привело к снижению расхода цемента почти на 15% при сохранении прочности.

Технико-экономическая эффективность цементных бетонов на портландцементе с добавкой модифицированного диатомита обусловлен снижением расхода цемента при сохранении физико-механических и эксплуатационных показателей. Экономический эффект определяется по прямым затратам по формуле:

$$\mathcal{E} = \mathcal{Z}_1 - \mathcal{Z}_2$$

где \mathcal{Z}_1 и \mathcal{Z}_2 – приведенные затраты на заводское изготовление конструкций (деталей с учетом стоимости транспортировки до строительной площадки по сравниваемым вариантам). В качестве базового варианта выбрана бетонная смесь согласно лабораторному составу ОАО «Завод ЖБК-1». Приведенные затраты \mathcal{Z}_1 и \mathcal{Z}_2 определялись в соответствии с нормативными документами и расчетом планового отдела предприятия (табл. 5.5).

Таблица 5.5

Калькуляция
стоимости сырьевых материалов на изготовление
1 м³ бетонной смеси класса В25 на ОАО «Завод ЖБК-1»

№ п/п	Материал	Ед. изм.	Базовый вариант			Предлагаемый вариант		
1.	Цемент	т	0,480	4937	2369,76	0,410	5337,00	2188,17
2.	Щебень	т	0,850	715	607,75	0,850	715,00	607,75
3.	Песок	м ³	0,500	348	174,00	0,596	348,00	207,40
4.	Вода	м ³	0,190	9,89	1,88	0,164	9,89	1,62
	Итого:				3153,39			3003,32

Примечание: стоимость добавок несколько завышена (на 20% с учетом различным издержек) и составляет ДМИ – 12 руб./кг; ДХВ – 20 руб./кг; ДМКМЦ – 30 руб./кг; Расчет производился с применением добавки ДХВ.

Экономический эффект от применения портландцемента с добавкой модифицированного диатомита на 1 м³ бетонной смеси составляет:

с применением ДХВ

$$\text{Э} = 3153,39 - 3003,32 = 150,07 \text{ руб.}$$

с применением ДМИ

$$\text{Э} = 3153,39 - 2843,32 = 310,07 \text{ руб.}$$

с применением ДМКМЦ

$$\text{Э} = 3153,39 - 2903,32 = 250,07 \text{ руб.}$$

Расход добавки ДМКМЦ почти в два раза меньше.

5.6. Выводы по 5 главе.

1. Экспериментальными исследованиями установлено, что применение модифицированных диатомитов в качестве добавки в цементы приводит к экономии его в бетонных смесях на 15 – 17% при сохранении прочностных свойств бетона и при этом приводит к повышению морозостойкости.

2. Разработаны рекомендации по подбору составов бетонов на цементе с добавкой модифицированного диатомита. Показано, что для этого может использоваться применяемая методика подбора составов тяжелых бетонов, в которой цемент с добавкой модифицированного диатомита надо принимать как цемент с более высокой активностью.

3. Предложенная методика подбора составов была апробирована в лабораторных условиях и показала хорошие результаты.

4. Разработаны технологические схемы производства активной минеральной добавки и приготовления бетонной смеси на цементе с добавкой модифицированного диатомита. Показано, что приготовление бетонной смеси можно производить по существующей технологии с изменением последовательности загрузки компонентов.

5. Разработанная технология использована при приготовлении бетонных смесей на ОАО «Завод «ЖБК – 1» г. Саранска. Применение добавок позволяет снизить расход цемента с сохранением свойств бетона и соответственно снизить стоимость бетона. Экономический эффект от применения добавок составляет $150,07 \div 310,07$ руб. с 1 м³ бетона.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Теоретически и экспериментально установлено, что качество цементных композитов можно существенно улучшить за счет введения в цемент высокоактивных минеральных добавок. Показано, что для получения таких добавок пригодно широко доступное кремнеземсодержащее сырье – диатомит.

2. Теоретически обоснованы и экспериментально подтверждены способы химического модифицирования диатомита. Предложено осуществлять модифицирование диатомита двумя методами: иммобилизации и сборки на поверхности. Выявлено, что при модифицировании по методу иммобилизации наиболее пригодны соляная и серная кислоты и гидратная известь, а метод сборки на поверхности оказался наиболее эффективным в случае прививки на поверхности частицы диатомита микрочастиц углерода.

3 Разработаны способы модифицирования поверхности диатомита методом иммобилизации. Установлено, что оптимальными при модифицировании диатомита минеральными кислотами являются следующие условия:

- при модифицировании соляной кислотой (6-8 % раствор соляной кислоты): водотвердое соотношение смеси $m_{ж} : m_{ТВ} = 3:1$; температура среды – $93 \div 95$ °С; продолжительность модифицирования – 4 часа.

- при модифицировании серной кислотой (5% раствор серной кислоты): водотвердое соотношение смеси $m_{ж} : m_{ТВ} = 3:1$; температура среды – $93 \div 95$ °С; продолжительность модифицирования – 4 часа).

Выявлено, что при модифицировании диатомита гидроксидом кальция оптимальными являются следующие условия: соотношение $v(\text{CaO}) : v(\text{SiO}_2) = 0,2 : 1$; соотношение смеси $m_{ж} : m_{Т} = 7 : 1$; температура среды - $93 \div 95$ °С; продолжительность модифицирования не менее 2 часов.

4. Разработан способ модифицирования поверхности диатомита микрочастицами углерода. Показано, что наиболее эффективное модифицирование поверхности диатомита достигается 1% раствором карбоксиметилцеллюлозы и 1 % раствором поливинилового спирта с

последующим прокаливанием в атмосфере азота при температуре 350-370 °С. При этом диатомит предварительно выдерживается в этих растворах при температуре 70-80 °С в течение 2 часов. Водотвердое соотношение смеси составляло $m_{ж} : m_{ТВ} = 3 : 1$.

5. С помощью элементного и химического анализов, ИК-спектроскопии и термического анализа изучены свойства модифицированного диатомита. Установлено, что модифицирование поверхности диатомита приводит к образованию активных групп, в результате чего частицы диатомита превращаются в центры кристаллизации цементных систем.

6. Методами химического анализа, ИК-спектроскопии, термографического анализа установлено, что после модифицирования диатомита на его поверхности образуются активные группы, способные взаимодействовать с составляющими цемента. Показано, что такие частицы при гидратации цемента являются центрами кристаллизации.

7. Исследовано влияние разработанных минеральных добавок на основные свойства портландцемента. Установлено, что оптимальное количество диатомита модифицированного минеральными кислотами составляет 2%, диатомита модифицированного гидроксидом кальция – 2%; диатомита модифицированного карбоксиметилцеллюлозой $-1 \div 1,5$ % , диатомита модифицированного поливиниловым спиртом - $0,5 \div 0,75$ %. При этом добавление диатомита модифицированного минеральными кислотами повышает прочность цементного камня на сжатие до 36,9%, диатомита модифицированного гидроксидом кальция - на 30%, диатомитом модифицированного микрочастицами углерода до 42 %. Введение диатомита модифицированного микрочастицами углерода повышает прочность цементного камня при изгибе до 88%. Выявлено, что разработанные добавки незначительно снижают сроки схватывания, а остальные свойства практически не меняют.

8. Изучены процессы структурообразования цементных композитов с добавкой модифицированного диатомита. Рентгеноструктурные исследования показали, что интенсивность безводных силикатных фаз C_3S

(2,776 и 2,73 Å) и C_2S (2,785 и 2,748 Å) относительно отражений $Ca(OH)_2$ (2,63 Å) в возрасте до 28 суток значительно выше, что свидетельствует об активации процессов гидратации в цементах со всеми видами добавок. Установлено, что в цементах с добавкой модифицированного диатомита известь вступает во взаимодействие с аморфным кремнеземом диатомита с образованием гидросиликатных структур, осаждающихся на частицах микронаполнителя (добавки) и углеродных частицах. В цементах с добавкой модифицированного диатомита отражения силикатных структур имеют многоступенчатый вид, что свидетельствует о том, что на поверхности цементных зерен в местах выхода силикатных минералов в присутствии гидратной извести и модифицированного диатомита образуются тонкодисперсные деформировано-напряженные гидросиликатные структуры различного строения, которые способствуют повышению прочности цементного камня с добавками.

9. В лабораторных и производственных условиях выявлено, что применение цемента с добавкой модифицированного диатомита в производстве бетонных смесей позволяет снизить его расход на 15 – 17% без ухудшения свойств бетона. Установлено, что бетон, содержащий цемент с добавкой модифицированного диатомита, при пониженном расходе цемента обладает лучшей морозостойкостью, чем на обычном цементе.

10. Разработаны рекомендации по проектированию составов бетонов на портландцементе с добавкой модифицированного диатомита. Показано, что можно применять для проектирования составов бетонной смеси существующую методику, где цемент с добавкой модифицированного диатомита необходимо принимать как цемент с более высокой активностью.

11. Разработанные добавки применялись при производстве бетонных смесей на ОАО «Завод ЖБК-1». Установлено, что применение разработанных добавок снижает расход цемента на 15%. Это позволило снизить стоимость 1 м³ бетона в зависимости от применяемой добавки на 150,07 ÷ 310,07 руб.

Список использованных источников

- 1 Арипов Э.А. Влияние температуры активации на концентрацию Льюисовских и Бренstedовских кислотных центров монтмориллонита /Э.А. Арипов, Э.А. Абляев, В.Н. Воробьёв, Н.Ф. Абдуллаев // Журнал прикладной химии. – №8. – 1986. – С. 188-190.
- 2 Арипов Э. А. Влияние де- и регидратации на кислотно-основные свойства поверхности частиц подвижного песка / Э.А. Арипов, Э.Ш. Абляев, Р.А. Лем // Узбекский химический журнал. – 1987. – № 6. – С. 33-36.
- 3 Айлер Р. Химия кремнезема. Т. 2. / Р. Айлер. – М.: Мир, – 1982. – 706 с.
- 4 А. с. 1060567 СССР. МКИ С 01 В 33/24. Способ получения гидросиликата кальция / Г. Г. Мартиросян, С. Е. Григорян, Э. Б. Овсепян, А. А. Казинян, Э. М. Надоян, 1983.
- 5 А.с. 1599055 СССР МКИ С 01 В 33/26. Способ получения фильтрующего материала на основе диатомита / О. М. Мдивнишвили, Л. Я. Ури- дия, 1974.
- 6 Агаджанов В.И. Эффективность применения добавок в бетоне // Бетон и железобетон – пути развития: Научные труды 2-ой Всероссийской (Международной) конференции по бетону и железобетону /В.И. Агаджанов. – М.: Дипак, 2005. – Т.3. – С. 633-635.
- 7 Баженов Ю.М. Бетоны повышенной долговечности // Строительные материалы. – 1999. – № 7/8. – С. 21-22.
- 8 Бабко А. К. Количественный анализ / А. К. Бабко, И. В. Пятницкий. – М.: Высшая школа, 1962. – 508 с.
- 9 Байклез Н. Целлюлоза и ее производные: пер. с англ. / Н. Байклез, Л. Сегал. – М: МИР. – 1974. – 450 с.
- 10 Бенштейн Ю.И. Оценка эффективности кремнезёмистых добавок, вводимых в высокощелочной цемент для предотвращения внутренней

коррозии бетона / Ю.И. Бенштейн, Н.С. Панина, Л.А. Ершова // Журнал прикладной химии. – 1987. – №2. – С. 349-355.

11 Белых С.А. Модифицированные и немодифицированные тонкодисперсные отходы промышленности в бетонах и строительных растворах / С.А. Белых, А.М. Фадеева // Строительные и отделочные материалы. Стандарты XXI века: Труды XIII Международного семинара Азиатско-тихоокеанского академии материалов. – Новосибирск: НГАСУ (Сибстрин), 2006. – Т.2. – С.22-24.

12 Бокачёва Н.Н. Взаимодействие ПАВ со свежесформованной поверхностью твёрдого тела /Н.Н. Бокачёва, В.А. Кузнецов, С.Н. Толстая // Доклады VII симпозиума по механоэмиссии и механохимии твёрдых тел. 1-3 сентября 1981 г. – Таллин: Валгус, 1986. – С.247.

13 Бобков С.П. Механическая активация твердых тел с целью интенсификации гетерогенных процессов: Дис. докт. техн. наук /С.П. Бобков. – Москва, 1992. – 280 с.

14 Беленцов Ю.А. Армодемпфирующие добавки в бетоны и растворы /Ю.А. Беленцов //Строительные материалы. – 2007. – №10. – С.16-17.

15 Беленцов Ю.А. Направленное формирование контактной зоны системы «каркас – матрица» в анизотропных композиционных материалах /Ю.А. Беленцов //Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2008. – №4. – С.37-41.

16 Буянов Р.А. Закоксование катализаторов/Р.А. Буянов. – М.: Наука. – 1983. – 120 с.

17 Ваучский М.Н. Направленное формирование упорядоченной надмолекулярной кристаллогидратной структуры гидратированных минеральных вяжущих / М.Н. Ваучский //Вестник гражданских инженеров. – 2005. – №2(3). – С.44-47.

18 Верещагин В.И. Улучшение свойств искусственных строительных конгломератов путём электроимпульсной активации компонентов /В.И. Верещагин, В.Н. Сафронов, Л.Н. Пименова, И.В. Кащук,

Л.А. Котенко //Известия вузов. Строительство и архитектура. – 1988. – №8. – С.56-59.

19 Вендриховски В.А. Влияние радиоволн на сцепление битума с каменными материалами /В.А. Вендриховски //Строительные материалы. – 1995. – №8. – С.29-30.

20 Воробьев В.А. Строительные материалы/В.А. Воробьев. – М.: Высшая школа. – 1979. – 382 с.

21 Горшков В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ /В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев. – М.: Высшая школа. – 1981. – 335 с.

22 Georg Schober. Die chemischen Umsetzungen bei der Herstellung von Porenbeton: Aus Zement, Kalk, Gips und Quarzsand wird Porenbeton // Zement-Kalk-Gips International. – 2005. – №7. – p.63-70.

23 Грег С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость (пер. с англ.) /С. Грег, К. Синг. – М.: Мир. – 1970. – 407 с.

24 Гашимов Ф.А. Продукты уплотнения в процессе превращения этилена на высококремнеземном цеолитном катализаторе /Ф.А. Гашимов // Журнал прикладной химии. – 2009. – Т.82. – №5. – С.850-855.

25 Дворкин Л.П. Цементные бетоны с минеральными наполнителями /Л.П. Дворкин, В.И. Соломатов, В.Н. Выровой, С.М. Чудновский. – Киев: Будивэльник, 1991. – 136 с.

26 Демьянова В.С. Об использовании дисперсных наполнителей в цементных системах /В.С. Демьянова, В.И. Калашников, А.А. Борисов //Жилищное строительство. – 1999. - №1. – С.17-18.

27 Демьянова В.С. Модифицирование высокопрочного бетона комплексными ультрадисперсными наполнителями /В.С. Демьянова, В.И. Калашников, Е.Ю. Миненко, Г.Н. Казина /Бетон и железобетон в третьем тысячелетии. Материалы III международной научно-практической конференции. – Ростов-на-Дону. – Изд-во Рост. гос. строит. ун-та. – 2004. – Т1. – С.160-164.

28 Duval R. Influence of silica fume, on the workability and the compressive strength of high-performance concretes/ R. Duval, E.H. Kadri //Cem. and Concr. Res. – 1998. – V.28. – №4. – p.533-547.

29 Дзисько В.А. Физико-химические основы синтеза оксидных катализаторов /В.А. Дзисько, А.П. Карнаухов, Д.В. Тарасова. – Новосибирск, 1978. – 384 с.

30 Дистанов У.Г. Природные сорбенты СССР /У.Г. Дистанов, А.С. Михайлов. – М.: Наука, 1990. – 168 с.

31 Ерофеев В.Т. Физико-технические свойства цементных композитов с биоцидной добавкой /В.Т. Ерофеев, Д.А. Светлов, В.А. Спирин, С.В. Казначеев, А.Д. Богатов, А.С. Борискин //Транспортное строительство. – 2008. – №2. – С.21-23.

32 Ерофеев В.Т. Свойства дисперсно-армированных на микро- и макроуровнях цементных каркасных композитов /В.Т. Ерофеев, В.В. Леснов //Региональная архитектура и строительство. – 2010. – №2(9). – С.38-44.

33 Ерофеев В.Т. Влияние способов активации на химические и физико-химические свойства воды /В.Т. Ерофеев, А.А. Седова, Д.В. Емельянов, А.К. Осипов, П.В. Юдин // Региональная архитектура и строительство. – 2010. – №2(9). – 2010. – С.44-54.

34 Ерофеев В.Т. Исследование процессов структурообразования биоцидных композитов на основе цементного связующего /В.Т. Ерофеев, В.В. Батин, О.В. Тараканов //Приволжский научный журнал. – 2011. – №3. – С. 64-70.

35 Ерофеев В.Т. Композиционные строительные материалы на активированной воде затворения /В.Т. Ерофеев, Е.А. Митина, А.А. Матвиевский //строительные материалы. – 2007. – №11. – С.56-57.

36 Епифановский И.С. Модификация свойств полимерных материалов малыми концентрациями фуллероидов /И.С. Епифановский А.Н. Пономарев // Перспективные материалы. – 2006. – №2. – С.15-18.

- 37 Ерматов С.Е. Влияние гамма-облучения на адсорбционные способности силикагеля КСМ-6 //Известия Академии наук Казахской ССР. – 1967. – №4. – С.48-51.
- 38 Ерматов С.Е. Влияние высокочастотного поля на адсорбционные свойства эрионита и бетонита /С.Е. Ерматов, М.В. Вахабов //Известия Академии наук Казахской ССР. – 1966. – №7. – С.24-26.
- 39 Ebbesen T.W. Wetting, Filling and Decorating Carbon Nanotubes /T.W. Ebbesen // Phys.Chem.Solids. – 1996. – №6-8. – pp.951-955.
- 40 Zelic I. Efficiency of silica Fume in Concrete / I. Zelic, D. Rusic, R.Krstulovic // Ibausil: Bauhaus – Univ.Weimar. – 2000. – №2. – p.659-668.
- 41 Zhang X. Self-organized arrays of carbon nanotube ropes / X. Zhang, A. Cao, Y. Li, C. Xu, Ji. Liang, D.Wu, B.Wei //Chem. Phys. Lett. 2002. – 351. – p.183-188.
- 42 Ионизирующая способность поверхности активаторов твердения цемента / Е.Н. Казанская, М.М. Сычев, А.А. Петухов, М.А. Богданова. – Деп. в ОНИИТЭхим. – Черкассы. – 30.12.82. – №1418 ХП-82 – 12 с.
- 43 Исследование адсорбционно-структурных свойств природных и обработанных диатомитов /Г.Г. Мартиросян, А.Г. Манукян, Э.Б. Овсепян, К.А. Костанян // Журнал прикладной химии. – 2003. – Т.76. – №4. – С.551-555.
- 44 Калашников В.И. Роль тонкодисперсных добавок и функциональных групп жидкой фазы в усилении эффекта действия пластификатора /В.И. Калашников, Ю.С. Кузнецов, Н.И. Ишева /Тезисы докладов Всесоюзного симпозиума. – Юрмала. – Ч.4.1 – 1982. – С.139-142.
- 45 Калашников В.И. Основы пластифицирования минеральных дисперсных систем для производства строительных материалов /Диссертация в виде научного доклада на соискание ученой степени доктора технических наук. – Воронеж. – 1996. – 89 с.
- 46 Калашников В.И. Классификационная оценка цементов в присутствии суперпластификаторов для высокопрочных бетонов/В.И.

Калашников, В.С. Демьянова, А.А. Борисов //Известия высших учебных заведений. Строительство. – 1999. – №1. – С.39.

47 Калашников В.И. Теоретические и технологические основы получения высокопрочного силицевого геополимерного камня / В.И. Калашников, В.Ю. Нестеров, Ю.В. Гаврилова, Ю.С. Кузнецов //Строительные материалы. – 2006. – №5. – С.60-63.

48 Калашников В.И. Сухие строительные смеси на основе местных материалов / В.И. Калашников, В.С. Демьянова, Н.М. Дубошина //Строительные материалы. – 2000. – №5. – С.30-33.

49 Калашников В.И. Современные представления об использовании тонкомолотых цементов и ВНВ в бетонах / В.И. Калашников, А.А. Борисов, Л.Г. Поляков, В.Ю. Крапчин, В.С. Горбунова //Строительные материалы. – 2000. – №7. – С.12-13.

50 Калашников В.И. Методологические и технологические аспекты получения и применения высокодисперсных наполнителей бетонов / В.И. Калашников, В.С. Демьянова, Е.Ю. Миненко // Строительные материалы. – 2004. – №3. – С.5-7.

51 Комохов П.Г. Управление свойствами цементных смесей природой наполнителя / П.Г. Комохов, Л.Б. Сватовская, Н.Н. Шангина, А.П. Лейкин //Известия вузов. Строительство. – 1997. – №9. – С.51-54.

52 Кочергова Е. Исследование минеральных добавок для бетона с целью ускорения его твердения и экономии цемента /Е. Кочергова //Известия вузов. Строительство. 1988. – №11-12. – С.36-40.

53 Комохов П.Г. Повышение трещиностойкости бетонных и железобетонных конструкций за счет амодемпфирования /П.Г. Комохов, Ю.В. Пухаренко, Ю.А. Беленцов, А.М. Харитонов // Промышленное и гражданское строительство. – 2003. – №3. – С.24-26.

54 Комохов П.Г. Модифицированный цементный бетон, его структура и свойства / П.Г. Комохов, Н.Н. Шангина // Цемент и его применение. – 2002. – №1. – С.43-46.

55 Комохов П.Г. Золь-гель как концепция нанотехнологии цементного композита / П.Г. Комохов // Строительные материалы. – 2006. – №9. – С.14-15.

56 Комохов П.Г. Исследование физико-химических свойств поверхности наполнителей при прогнозировании прочности цементных композитов /П.Г. Комохов, Н.Н. Шангина // Промышленность стройматериалов и стройиндустрия: Сборник докладов международной научной конференции. - Белгород: Изд-во БелГТАСМ, 1997. – Ч.5. – С.192-197.

57 Комохов П.Г. Влияние характеристики поверхности минеральных наполнителей на процесс гидратации портландцемента и физико-механические свойства бетона / П.Г. Комохов, Н.Н. Шангина // Цемент и его применение. – 1997. – №1. – С.42-43.

58 Комохов П.Г. Роль донорно-акцепторных центров поверхности твердых фаз в технологии бетона / П.Г. Комохов, Л.Б. Сватовская, Н.Н. Шангина //Вестник отделения строительных наук. – 1996. – Вып.2. – С.205-210.

59 Красный И.М. О механизме повышения прочности бетона при введении микронаполнителя /И.М. Красный //Бетон и железобетон. – 1987. – №5. – С.10-11.

60 Kuznetsova A. Enhancement of adsorption inside of single-walled nanotubes: opening the entry ports / A. Kuznetsova, D.B Mawhinney, V.J. Naumenko, T.Jr. Yates, J.Liu, R.E. Smalley Enhancement of adsorption inside of single-walled nanotubes: opening the entry ports //Chem. Phys. Lett.321 (2000). – pp. 292-296.

61 Королев Е.В. Основные принципы практической нанотехнологии в строительном материаловедении. Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. – 2009. – №1. С.66-79.

62 Королев Е.В. Модифицирование строительных материалов наноуглеродными трубками и фуллеренами / Е.В. Королев, Ю.М. Баженов, В.А. Береговой //Строительные материалы. – 2006. – №9. – С.2-4.

63 Коротких Д.Н. О требованиях к наномодифицирующим добавкам для высокопрочных цементных бетонов //Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. – 2009. – №2. С.42-49.

64 Карнаухов Ю.П. Модификаторы бетонов и растворов из отходов сульфатно-целлюлозного производства /Ю.П. Карнаухов, А.И. Кузнецов, А.А. Зиновьев, С.А. Белых //Строительные материалы. – 1997. – №9. – С.11-13.

65 Крымова О.И. Влияние поверхностных налётов и плёнок на зёрнах песка на прочность бетонов и растворов / О.И. Крымова, П.А. Мельниченко, А.Г. Ольгинский //Труды ХИИТ, 1965. – Вып. 73. – С.25-30.

66 Кунцевич О.В. Исследование сцепления цементно-полимерного камня с минералами заполнителя / О.В. Кунцевич, И.И. Петренас /Сборник трудов Ленинградского института инженеров железнодорожного транспорта «Исследование бетонов повышенной прочности». – 1976. – С.76-87.

67 Круглицкий Н.Н. Способы модифицированная микрозаполнителей / Н.Н. Круглицкий, Е.И. Прийма, Л.А. Кулик //Строительные материалы и конструкции. – 1981. – №4. – С.27-28.

68 Киселев А.В. ИК-спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ / А.В. Киселев, В.И. Лыгин. – М.: Наука, 1972. – 460 с.

69 Казицина Н.А. Применение УФ, ИК, ЯМР- спектроскопии в органической химии/ Н.А. Казицина, Н.Б. Куплетская. – М.: Наука, 1979. – 389с.

70 Купцов А.Х. Фурье-КР и Фурье- ИК-спектры полимеров /А.Х.Купцов, Г.Н. Жижин. – М.: Физматлит. – 2001. – 656 с.

71 Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул /Л. Литтл. – М.: Мир, 1969. – 512 с.

72 Лосев В.Н. Кремнеземы, химически модифицированные серосодержащими группами, для концентрирования, разделения и определения благородных и цветных металлов /В.Н. Лосев. Автореф. дис... докт. технич. наук. – Томск. – 2007. – 48 с.

73 Лесовик В.С. Снижение энергоемкости производства строительных материалов с учетом генезиса горных пород / В.С. Лесовик. Автореф. дис... докт. технич. наук. – Москва. – 1997. – 33 с.

74 Лесовик Р.В. Мелкозернистые бетоны на композиционных вяжущих и техногенных песках. / Р.В. Лесовик. Автореф. дис... докт. технич. наук. – Белгород. – 2009. – 42 с.

75 Лесовик Р.В. Структурные возможности повышения качества бетонов для монолитного строительства / Р.В. Лесовик, Е.С. Глаголев, А.В. Савин //Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2009. – №4. – С.39-42.

76 Лыгин В.И. Молекулярные модели поверхностных структур химически модифицированных кремнеземов по данным колебательной спектроскопии и квантово-химических расчетов /В.И. Лыгин //ЖФХ. – 2000. – №8. – С.1351-1359.

77 Лотов В.А. Нанодисперсные системы в технологии строительных материалов и изделий /В.А. Лотов // Строительные материалы. – 2006. – №8. – С.5-7.

78 Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе, хроматографии/ Под ред. Г.В. Лисичкина. – М.: Химия, – 1986. – 248 с.

79 Манукян А.Г. Синтез и свойства адсорбирующих и фильтрующих материалов на основе диатомитов / А.Г. Манукян, Г.Г. Мартиросян // Журнал прикладной химии. – 1999. – Т.72. – №11. – С.1795-1800.

80 Мчедлов-Петросян О.П. Химия неорганических строительных материалов / О.П. Мчедлов-Петросян. – М.: Стройиздат, 1988. – 304 с.

81 Мартиросян Г.Г. Изучение фильтрационных и адсорбционных свойств гидрометасиликата кальция / Г.Г. Мартиросян, А.Г. Манукян, К.А. Костанян // Журнал прикладной химии. – 2002. – Т.75. – №2. – С.217-220.

82 Мартиросян Г.Г. Исследование адсорбционно-структурных свойств природных и обработанных диатомитов / Г.Г. Мартиросян, А.Г. Манукян, Э.Б. Овсепян, К.А. Костанян // Журнал прикладной химии. – 2002. – Т.75. – №2. – С.217-220.

83 Мельник Ю.М. Активация заполнителей бетона растворами кислых солей / Ю.М. Мельник. – Деп. В УКРНИИ НТИ 28.06.83. - №598 Ук. – Д83.

84 Martschuk V. Untersuchungen zum Frost-Tausalz-Widerstand von Mochleistungsbetonen / V. Martschuk, T. Stark // Thesis: Wiss. Z. Bauhaus – Univ. Weimar. – 1998. – V.44. - №1-2. – S.92-103.

85 Mickelson E.T. Fluorination of single-wall carbon nanotubes / E.T. Mickelson, C.B. Huffman, A.G. Rinzler, R.E. Smalley, R.H. Hauge, J.L. Margrave // Chem. Phys. Lett. – 1998. – №296. – p.188-194.

86 Макарова Н.Е. Прогнозирование свойств и изучение наполненных цементных композитов с позиции синергетики / Н.Е. Макарова, В.И. Соломатов // строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2000. – №6. – С.28-29.

87 Методические указания к практикуму по количественному анализу / А.Н. Сунин, А.А. Седова, А.А. Рыбкина, Е.Н. Ускова. – Саранск: изд-во Мордовского ун-та, 2005 – 40 с.

88 Назаренко В.А. Индикаторы в аналитической химии / В.А. Назаренко // Журнал аналитической химии. – 1982. – Т.37. – В.2. – С.252-256.

89 Назаренко О.Б. Электровзрывные нанопорошки: получение, свойства, применение / О.Б. Назаренко. – Томск: Изд-во Томского государственного ун-та, 2005. – 148 с.

90 Нестеренко П.Н. Модифицирование поверхности кремнезема оксидом алюминия /П.Н. Нестеренко, Е.П. Нестеренко, А.В. Иванов //ВМУ. – сер.2 «Химия». – 2001. – Т.42. – №2. – С.106-108.

91 Ольгинский А.Г. Оценка и регулирование структуры зоны контакта цементного камня с заполнителем // А.Г. Ольгинский. Дис... докт. технич. наук. – Харьков. – 1994. – 394 с.

92 Ogden J. Herbert / J. Ogden /US Patent WO2006091185, 2006-08-31.

93 Прошин А.П. Синтез строительных материалов со специальными свойствами на основе системного подхода /А.П. Прошин, А.М. Данилов, И.А. Горькина //Известия вузов. Строительство. – 2003. – №7. – С.43-47.

94 Пономарев А.Н. Композиция для получения строительных материалов [Текст] /А.Н. Пономарев, М.Н. Ваучский, В.А. Никитин, И.Д. Захаров, В.К. Прокофьев, Ю.В. Добрица, В.А. Заренков, А.Ф. Шнитковский. Патент РФ на изобретение №2233254, заявл. 26.10.2000, опубл. 27.07.2004; заявитель и патентообладатель Закрытое акционерное общество «Астрин-Холдинг» (RU), Научно-исследовательский центр 26 Центрального научно-исследовательского института Министерства обороны РФ (RU).

95 Пономарев А.Н. Полиэдральные многослойные углеродные наноструктуры фуллероидного типа [Текст] /А.Н. Пономарев. Патент РФ на изобретение №2196731, заявл. 21.09.2000, опубл. 20.01.2003; заявитель и патентообладатель Закрытое акционерное общество «АСТРИН» (RU).

96 Пономарев А.Н. Нанобетон – концепция и проблемы. Синергизм наноструктурирования цементных вяжущих и армирующей фибры //Строительные материалы. – №6. – 2007. – С.69-71.

97 Прокопец В.С. Минеральные порошки из кислых природных материалов /В.С. Прокопец //Дорожная держава. – 2008. – №12. – С.72-73.

98 Пилипенко А.Т. Изменение физико-химических свойств поверхности слоистых силикатов и цеолитов в механохимических процессах /А.Т. Пилипенко, Б.Ю. Корнилович //Тезисы докладов V Всесоюзного семинара. 8-10 сентября 1987 г. – Таллин, 1987. – С.82-84.

99 Помазков В.В. Применение хвостов обогащения руд в качестве микронаполнителя при производстве плотных бетонов / В.В. Помазков, Г.В. Панюшкина //Материалы всесоюзной научной конференции «Комплексное использование соответствующих пород при добыче руд Курской аномалии в производстве строительных материалов». – Белгород. – 1973. – С.51-53.

100 Пустовгар А.П. Эффективность применения активированных диатомитов в сухих строительных смесях /А.П. Пустовгар //Строительные материалы. – 2006. – №10. – С.62-64.

101 Пухаренко Ю.В. Наноструктурирование воды затворения как способ повышения эффективности пластификаторов бетонных смесей / Ю.В. Пухаренко, В.А. Никитин, Д.Г. Летенко // Строительные материалы. – 2006. – №9. – С.11-13.

102 Рыбьев И.А. Создание строительных материалов с заданными свойствами / И.А. Рыбьев, А.А. Жданов // Известия вузов. Строительство. – 2003. – №3. – С.45-48.

103 Ризван С.А. Роль минеральных добавок в высококачественных цементных системах /С.А. Ризван, Т.А. Байер // Бетон и железобетон – пути развития: Научные труды II Всероссийской (Международной) конференции по бетону и железобетону. – М.: Дипак, 2005. – Т.3. – С.727 – 732.

104 Соломатов В.И. Пути активации наполнителей композиционных строительных материалов /В.И. Соломатов, Л.И. Дворкин, И.М. Чудновский //Известия вузов. Строительство и архитектура. – 1987. – №1. – С.61-63.

105 Соломатов В.И. Микроструктура бетона как композиционного материала / В.И. Соломатов, В.Н. Выровой //Междвузовский сборник научных трудов «Повышение долговечности бетона». – М.: Изд-во Московского ин-та инженеров железнодорожного транспорта. – 1986. – №784. – С.47-54.

106 Спирин А.Ю. Исследование химической активизации поверхности заполнителей с целью улучшения свойств тяжелых бетонов /А.Ю. Спирин. Автореф. дис... канд. технич. наук. – Харьков. – 1979. – 37 с.

- 107 Сычёв М.М. Природа активных центров и управление элементарными актами гидратации /М.М. Сычёв, В.М. Сычёв //Цемент. – 1990. – №5. – С.6-10.
- 108 Слабожанин Г.Д. Струйная активация водопроводной воды для приготовления цементных растворов / Г.Д. Слабожанин, Г.Г. Петров, Е.П. Лашкиевский //Вестник ТГАСУ. – 2006. – №2. – С.154-158.
- 109 Слабожанин Г.Д. О влиянии УФ-облучения воды затворения на прирост цементного камня / Г.Д. Слабожанин, А.А. Алексеев, Н.А. Калинин // Вестник ТГАСУ. – 2009. – №2. – С.102-105.
- 110 Сафронов В.Н. Свойства твердеющих композиций на омагниченной воде /В.Н. Сафронов, Г.Г. Петров, С.А. Кургаевская, А.Г. Петров // Вестник ТГАСУ. – 2005. – №1. – С.134-142.
- 111 Староверов В.Д. Структура и свойства наномодифицированного цементного камня /В.Д. Староверов. Автореф. дис... канд. технич. наук. – Санкт-Петербург. – 2009. – 35 с.
- 112 Строение и свойства адсорбентов и катализаторов /Под ред. Б.Г. Линсена. – М.: Мир, 1973. – 654 с.
- 113 Seeger T. SiO-coating of carbon nanotubes at room temperature / T. Seeger, Ph. Redlich, N. Grobert, M.Terrones, D.R.M.Walton, H.W. Kroto, M. Ruble // Chem. Phys. Lett. – 2001. – №339. – p. 41-46.
- 114 Славчева Г.С. Исследование гигромеханических характеристик модифицированного цементного микробетона /Г.С. Славчева, С.Н. Чемоданова //Вестник ЦРО РААСН. – 2007. – №6. – С.165-174.
- 115 Сухие жаростойкие смеси для футеровки трубчатых печей /М.Ю. Титов, Л.А. Харитнова, Ю.Д. Ханин, В.А. Ананьев // Бетон и железобетон. – 2005. – №2. – С.59-62.
- 116 Тарутина И.Т. Спектральный анализ полимеров / И.Т. Тарутина, О.Ф. Позднякова. – Л.: Химия. – 1986. – 248 с.

117 Третьяков Ю.Д. Синтез функциональных нанокомпозитов на основе твердофазных нанореакторов / Ю.Д. Третьяков, А.В. Лукашин, А.А. Елисеев //Успехи химии. – 2004. – №79 (9). – С.974-994.

118 Tabor D. Principles of adhesion bonding in cement and concrete / D.Tabor //Adhes. Probl. Resycl. Concr. Proc. NATO Adv. Res. Inst., Saint – Remy – Les. Chevreus, 25-28 Nov., 1980. – New York, London. – 1981. – p.63-87.

119 Тимашев В.В. Структура самоармированного цементного камня / В.В. Тимашев, И.И. Сычёва, Н.С. Никоноваю Избранные труды. Синтез и гидратация вяжущих материалов. – М.: Наука, 1986. – С.390 – 400.

120 Тертых В.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема /В.А. Тертых, Л.А. Белякова. – Киев: Наукова Думка, 1991. – 264 с.

121 Титов М.Ю. Сухие жаростойкие смеси для футеровки трубчатых печей / М.Ю. Титов, Л.А. Харитоновна, Ю.Д. Ханин, В.А. Ананьев // Бетон и железобетон. – 2005. – №2.

122 Ткачев А.Г. Модифицирование строительных композитов нанокремнекислотными материалами /А.Г. Ткачев, З.А. Михалева, М.Н. Ладохина, Е.А. Жутова //Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». – 2007. – № 9(53). – С.56-59.

123 Токарев Ю.В. Роль ультрадисперсных добавок в процессах гидратации /Ю.В. Токарев, Г.И. Яковлев, Г.Н. Первушин, А.Ф. Бурьянов, Я.Керене //Строительные материалы, оборудовании, технологии XXI века. – 2009. – №5(124). – С.18.

124 Тринеева В.В. Разработка и исследование механохимического способа получения углеродных металлсодержащих наноструктур. /В.В.Тринеева. Автореф. дис... канд. технич. наук. – Москва. – 2009. – 34 с.

125 Ушеров-Маршак А.В. Добавки в бетон: прогресс и проблемы // строительные материалы. – 2006. – №10. – С.8-12.

126 Филиппович Е.Н. Выбор оптимальных условий термической обработки диатомита Инзенского месторождения Ульяновской области для

синтеза кристаллических силикатов натрия / Е.Н. Филиппович, А.И. Хацринов, А.В. Скворцов //Вестник Казанского технологического ун-та. – 2010. – №5. – С.83-86.

127 Химические процессы твердения бетонов /Под ред. Г.Н. Сиверцева. – М.: Изд-во литературы по строительству, 1960. – 184 с.

128 Чернышов Е.М. Приложения нанохимии в технологии твердофазных строительных материалов: научно-инженерная проблема. направления и примеры реализации /Е.М. Чернышов, Н.Д. Потамошнев, О.В. Артамонова, Г.С. Славчева, Д.Н. Коротких, А.И. Макеев // Строительные материалы. – 2008. – №2. – С.32-36.

129 Шангина Н.Н. Прогнозирование физико-механических характеристик бетонов с учётом донорно-акцепторных свойств поверхности наполнителей и заполнителей /Н.Н. Шангина. Автореф. дис... докт. технич. наук. – Санкт-Петербург. – 1998. – 45 с.

130 Шишмаков А.Б. Композиционный углерод-кремнеземный материал на основе порошковой целлюлозы: синтез и свойства /А.Б. Шишмаков, Ю.В. Микушина, А.С. Селезнев, О.В. Корякова, М.С. Валова, Л.А. Петров // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т.81. – №12. – С.2070-2072.

131 Ядыкина В.В. Влияние физико-химической обработки на реакционную способность кварцевого заполнителя при формировании цементно-песчаных бетонов / В.В. Ядыкина. Дис... канд. технич. наук. – Белгород. – 1987. – 211 с.

132 Ядыкина В.В. Повышение качества асфальто- и цементобетона из техногенного сырья с учётом состояния его поверхности / В.В. Ядыкина. Дис... докт. технич. наук. – Белгород. – 2004. – 455 с.

133 Яковлев Г.И. Нанодисперсная арматура в цементном пенобетоне /Г.И. Яковлев, В.И. Кодолов, В.Д. Крутиков, Т.А. Плеханова, А.Ф. Бурьянов, Я. Керене //Технологии бетонов. – 2006. – №3. – С.68-71.

134 Яковлев Г.И. Модификация цементных бетонов многослойными углеродными нанотрубками / Г.И.Яковлев, Г.Н. Первушин, А. Корженко, А.Ф. Бурьянов, И.А. Пудов, А.А. Лушникова // Строительные материалы. – 2011. – №2. – С.47-51.

135 Яковлев Г.И. Исследование влияния ионизированной воды затворения на структуру и свойства затвердевших гипсозолошлаковых материалов /Г.И. Яковлев. Дис... канд. технич. наук. – Вильнюс. – 1993. – 113 с.

136 Топор Н.Д. Термический анализ минералов и неорганических соединений /Н.Д. Топор, Л.П. Огородова, Л.В. Мельчакова. – М.: Изд-во МГУ, 1987. – 186 с.

137 Шишмаков А.Б. Композиционный углерод – кремнеземный материал на основе порошковой целлюлозы: синтез и свойства / А.Б. Шишмаков, Ю.В. Микушина, А.С. Селезнев и др. //ЖПФ. – 2008. – Т81. – №12. – С.2070-2072.

138 Тихомиров В.В. Планирование и анализ эксперимента (при проведении исследований в легкой и текстильной промышленности). – М.: Легкая индустрия, 1974. – 263 с.

Утверждаю

Генеральный директор

ОАО «Завод ЖБК-1»

Н. Ф. Бурнайкин

2014 г.

Акт



Открытое акционерное общество
"Завод ЖБК-1"
430030, г.Саранск
Республика Мордовия
ул.Титова, 4, тел.: 47-40-40
Р/счет 40702810300000000250
ОАО КБ "Мордовпромстройбанк"
г.Саранск

Мы, ниже подписавшиеся начальник БСУ Ниясов С. Н., главный технолог Юрасова О. А., начальник лаборатории Просникова Т. Н., доцент кафедры строительные материалы и технологии Казначеев С. В., зав. лабораториями кафедры строительные материалы и технологии Мордовского государственного университета им. Н. П. Огарева Лазарев В. И., аспирант Черкасов Д. В. составили настоящий акт о том, что с 17 по 28 июня 2014 г. на ОАО «Завод ЖБК-1» было приготовлено 50 м³ бетонной смеси на портландцементе с добавкой модифицированного диатомита.

Бетонная смесь приготавливалась следующих составов

№	Состав бетонной смеси, кг/м ³				
	цемент	песок	щебень	вода	Добавка ДХВ
1	480	516	1204	203	-
2	410	596	1204	180	8,2

Прочность бетона с добавкой модифицированного диатомита и бетона без добавок одинаковая. Бетонная смесь с добавкой имела расход цемента на 15% ниже, чем бетонная смесь без добавки. Стоимость 1 м³ бетонной смеси с добавкой модифицированного диатомита на 150,7 руб меньше, чем 1 м³ бетонной смеси без добавки.

Начальник БСУ

С. Н. Ниясов

Главный технолог

О. А. Юрасова

Начальник лаборатории

Т. Н. Просникова

Доцент кафедры строительные материалы и технологии

Мордовского государственного университета им. Н. П. Огарева

Казначеев С. В.

Зав. лабораториями кафедры строительные

материалы и технологии Мордовского

государственного университета

им. Н. П. Огарева

Лазарев В. И.

Аспирант

Черкасов Д. В.