

УДК666.97.031:666.951/.952

Применение водных суспензий природных пуццоланических добавок в производстве бетонов*

В.И. Калашников^а, О.В. Тараканов^б, Р.Н. Москвин^с, М.Н. Мороз^д, Е.А. Белякова^е, В.С. Белякова^ф, Р.И. Спиридонов^г

Пензенский государственный университет архитектуры и строительства, ул. Г. Титова 28, Пенза, Россия

^аtechbeton@pguas.ru, ^бtarov60@mail.ru, ^сmoskva_in@mail.ru, ^дmn_moroz@mail.ru, ^еvar_lena@mail.ru, ^фvarya_bel@mail.ru,

^гpashkov_1988@list.ru

Статья поступила 12.11.2012, принята 10.02.2013

Минеральные добавки в бетон значительно улучшают физико-механические и гигрометрические показатели бетона, такие, как прочность, морозостойкость, водонепроницаемость, коррозионная стойкость и др. Производство современного бетона нового поколения с суперпластификаторами требует использования высокодисперсных пуццоланических добавок, обладающих низкой насыпной плотностью в пределах 170-400 кг/м³. В связи с этим бетонобетонные цеха старой планировки необходимо дополнительно оснащать бункерами большого объема, что требует реконструкции. В статье показана возможность приготовления, хранения и использования водных суспензий пуццоланических добавок при производстве бетонов нового поколения. Сложность данной технологии заключается в получении агрегативно-устойчивых суспензий, чтобы исключить необходимость постоянного перемешивания суспензий, а при случайной остановке мешалок избежать прекращения технологического процесса из-за оседания частиц и уплотнения осадка. В статье рассмотрена возможность предотвращения седиментации водной суспензии высокодисперсного природного диатомита и термообработанного биокремнезема с использованием различных стабилизаторов. Были исследованы стабилизирующие добавки разного механизма действия, как ионно-электростатического, так и барьерно-расклинивающего. Выявлен наиболее оптимальный и дешевый способ стабилизации, проведен сравнительный эксперимент по изготовлению реакционно-порошкового бетона нового поколения с использованием биокремнезема, как в сухом виде, так и в виде суспензий.

Ключевые слова: пуццоланические добавки, биокремнезем, диатомит, водная суспензия, седиментационная устойчивость.

Use of natural water suspensions of pozzolanic admixtures in concrete production

V.I. Kalashnikov^а, O.V. Tarakanov^б, R.N. Moskvina^с, M.N. Moroz^д, E.A. Belyakova^е, V.S. Belyakova^ф, R.I. Spiridonov^г

Penza State University of Architecture and Construction, 28 G. Titova str., Penza, Russia

^аtechbeton@pguas.ru, ^бtarov60@mail.ru, ^сmoskva_in@mail.ru, ^дmn_moroz@mail.ru, ^еvar_lena@mail.ru, ^фvarya_bel@mail.ru,

^гpashkov_1988@list.ru

Received 12.11.2012, accepted 10.02.2013

Mineral additives significantly improve physical and mechanical and hygrometric parameters of concrete such as strength, frost resistance, water resistance, corrosion resistance, etc. Production of new generation concrete using superplasticizing agents requires fine pozzolanic admixtures with low bulk density in the range of 170-400 kg/m³. In this regard, concrete mixing plants of previous planning need to be equipped with large volume bunkers and it requires reconstruction. The article shows the possibility of preparation, storage and use of aqueous suspensions of pozzolanic admixtures in the new generation concrete production. The complexity of this technique consists in obtaining aggregation-stable suspensions to avoid the need for suspensions constant stirring and the technological process shutdown due to the particles sedimentation and sediment compaction. The article considers the possibilities for preventing sedimentation of an aqueous suspension of superfine natural diatomite and heat-treated biosilica using various stabilizers. The stabilizing admixtures of different mechanisms – both ion-electrostatic and barrier-disjoining – were investigated. The most appropriate and cheapest way of stabilization has been revealed, a comparative experiment to produce reactive powder concrete of new generation using biosilica both dry and in the form of suspensions has been conducted.

Key words: pozzolanic admixtures, biosilica, diatomite, water suspension, sedimentation stability.

С каждым годом в мировой практике производства бетона и железобетона стремительными темпами возрастает выпуск высококачественных, высоко- и сверхвысокопрочных бетонов, и этот прогресс стал объек-

тивной реальностью, обусловленной значительной экономией материальных и энергетических ресурсов.

За последние десятилетия бетон стал сложным композиционным строительным материалом с высокой функциональностью компонентов бетонной смеси и самого бетона. Все шире становятся пределы регулирования структуры и нарастания прочности бетона. Зна-

* Научно-исследовательская работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук МК-3833.2012.8.

чительно снизилось содержание в бетоне крупного заполнителя, он стал малощебеночным. Роль щебня как жесткого каркаса значительно уменьшилась. Прочность бетона на сжатие в 250 МПа вполне достижима, а возросшая функциональность таких бетонов, которая достигается многокомпонентностью и применением многофункциональных добавок, открывает огромные возможности для их использования.

На кафедре «Технология строительных материалов и деревообработки» Пензенского государственного университета архитектуры и строительства разработаны самые прочные в России порошково-активированные бетоны нового поколения, в том числе самоуплотняющиеся, с прочностью 120-180 МПа [1]. Достоинство таких бетонов состоит в том, что удельный расход цемента на единицу прочности бетона при сжатии ($\rho_{R}^{уд}$) снижен до 2,4-6 кг/МПа. Традиционные бетоны имеют $\rho_{R}^{уд}$ 8-12 кг/МПа [2].

К сожалению, в настоящее время предприятия, производящие бетонные и железобетонные изделия, пользующиеся большим спросом, используют лишь добавки суперпластификатора (СП) и микрокремнезема (МК).

В последние годы за рубежом в бетоны вводятся не только реакционно-активные пуццоланические добавки (микрокремнезем, дегидратированный каолин, диатомит и др.), но и молотые горные породы (молотый кварцевый песок, известняк, базальт и др.). Реакционно-активные пуццоланические добавки как обязательный компонент высокопрочных бетонов нового поколения являются чрезвычайно дисперсными. При низкой насыпной плотности таких добавок (170-250 кг/м³), введение их в количестве 10-15 % от массы цемента (при расходе 500 кг на 1 м³) составит 50-75 кг. По объему это около 300-400 л. В этом случае расходные бункеры пуццоланических добавок в бетоносмесительных цехах (БСЦ) должны иметь большую вместимость.

На большинстве бетоносмесительных цехов старого поколения для дозирования высокодисперсного компонента не предусмотрено отдельных бункеров. БСЦ старого поколения оборудованы всего четырьмя бункерами: под цемент, песок и две фракции крупного заполнителя. При применении микрокремнезема нельзя выйти из положения путем использования одного из бункеров заполнителя под микрокремнезем. Это связано с тем, что заводы не могут работать на одной фракции щебня.

За рубежом высокодисперсные пуццоланические добавки начинают вводить в суспензионном виде. Использование суспензий высокодисперсных пуццоланических добавок позволяет наладить выпуск растворных и бетонных смесей без внесения кардинальных изменений в конструкцию БСЦ. Достаточно дополнительно установить смеситель суспензии и дозатор объемного типа.

Природные пуццоланические добавки (опока, трепел, диатомит и др.), обладая способностью взаимодействовать с гидролизной известью цемента, имеют ряд существенных недостатков по сравнению с микрокремнеземом. В отличие от стекловидных частиц МК, частицы диатомита обладают высокой пористостью, сорбирующей большое количество воды затворения из

бетонной смеси. Кроме того, на отрицательно заряженные частицы, например, диатомита практически не действуют ни СП старого поколения, ни поликарбоксилатные гиперпластификаторы (ГП) нового поколения. В связи с этим дозировка природных пуццоланических добавок в бетонные смеси, в отличие от МК, в соответствии с нашими предварительными исследованиями, не должна превышать 7-10 % от массы цемента. В этом случае удается изготавливать бетонную смесь с хорошей текучестью, что чрезвычайно важно для самоуплотняющихся бетонов (СУБ). В растворных смесях для штукатурных, кладочных растворов и наливных полов доля диатомита может быть более высокой, что способствует седиментационной устойчивости растворов, уменьшению водоотделения и высокой вододерживающей способности.

В России наибольшими запасами природного диатомита обладает Ульяновская область. Группа компаний «Diamix», г. Инза, использует его в различных целях, одна из которых – модификация диатомитом растворных и бетонных смесей. При этом планируется использовать не только природный диатомит, но и термообработанный при температуре 700-800 °С – «Биокремнезем».

Целью исследования явилось изучение кинетической устойчивости высокодисперсных частиц природного и термообработанного биокремнезема в водной суспензии.

Основным технологическим требованием к суспензиям минеральных порошков считается обеспечение их устойчивости против оседания частиц, что исключает образование плотного осадка в нижней части емкости. Если суспензия агрегативно неустойчива, то она нуждается в постоянном механическом перемешивании не только на узле приготовления и хранения суспензии, но и в расходной емкости бетоносмесительного цеха. А это – значительные затраты электроэнергии и неприятные ситуации с ее отключениями, приостановкой мешалки, откачкой оводненной части суспензии и ручной очисткой емкостей от плотного осадка. Поэтому водная суспензия пуццоланической добавки, с одной стороны, должна быть жидкотекучей, с другой – устойчивой против оседания частиц и образования плотносцементированного осадка. Этот осадок может прочно зацементировать приводной вал и лопасти смесителя.

Природный диатомит Инзенского месторождения (Ульяновская область) содержит 82-88 % аморфного водного кремнезема. Установлено, что суспензия природного молотого диатомита с удельной поверхностью 18-20 тыс. см²/г и более является жидкотекучей при содержании воды 120-125 % от его массы. Она изначально является агрегативно-устойчивой, практически не расслаивается во времени. Отделение воды через 7 суток составило 1,7 % от объема суспензии и не изменялось в течение 15 суток.

Менее обводненная часть суспензии – 98,3 % от всего объема – остается очень подвижной, без образования плотных и прочных нижних слоев (рис. 1).

Были проведены исследования по дополнительной стабилизации кинетической устойчивости водной суспензии природного диатомита. В качестве стабилизаторов использовали органический стабилизатор Starvis

3003F и известь в количестве 0,06 % и 0,2 % соответственно, как индивидуально, так и совместно. Проведенный эксперимент показал, что при введении извести количество отделившейся воды уменьшилось на 0,5 % и составило 1,2 % от массы суспензии. При стабилизации суспензии органическим стабилизатором Starvis 3003F для получения равноценной текучести потребовалось увеличить количество воды до 140 % при индивидуальном его использовании, и до 143 % при использовании совместно с известью. Однако через 7 суток в первом случае отделилось 6,3 % воды, а во втором только 5,1 %, что свидетельствует о негативном влиянии органического стабилизатора на седиментационную устойчивость суспензий. Известь, вследствие образования гидросиликата кальция за счет реакции с тончайшими частицами диатомита, является наиболее эффективным стабилизатором.

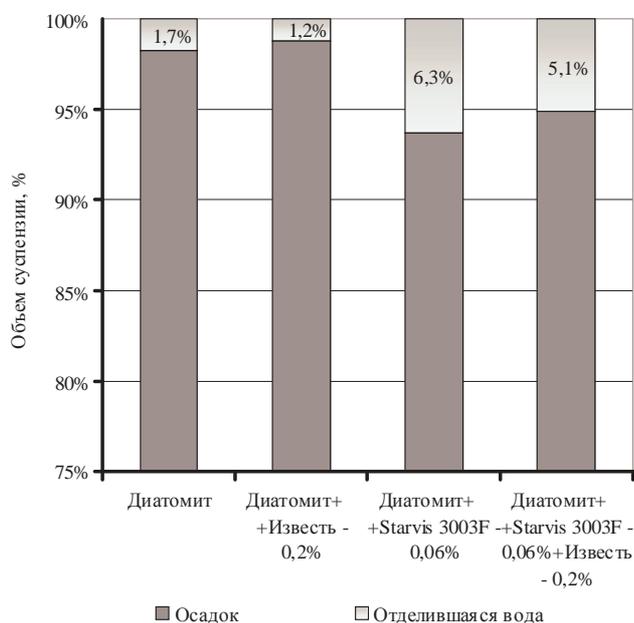


Рис. 1. Количество воды, отделившейся при седиментации суспензии природного диатомита через 7 суток

Суспензия обожженного диатомита «Биокремнезем» принципиально отличается от суспензии природного диатомита. Она, при удельной поверхности порошка, равной 22-23 тыс. см²/г, при введении меньшего количества воды, чем с природным диатомитом, равном 106 % от массы биокремнезема, обладает равноценной высокой гравитационной текучестью. Но ее отличие состоит в том, что она быстро седиментирует с образованием плотного прочного камнеподобного осадка с прочностью 0,4-0,5 МПа, с плотностью 1580 кг/м³ при начальной плотности суспензии 1440 кг/м³.

Камневидные куски (рис. 2) при дроблении и интенсивном и длительном гравитационном перемешивании с водой размучиваются и превращаются в суспензию. В дальнейшем после диспергирования происходит повторное оседание частиц с образованием аналогичного твердого осадка. Количество отделившейся при седиментации осветленной воды в течение 7 суток составляет 24,5 % от объема суспензии (рис. 3).



Рис. 2. Камневидный осадок, образовавшийся в результате седиментации суспензии биокремнезема

Высокая склонность к агрегации частиц биокремнезема с удельной поверхностью 25-26 тыс. см²/г, прошедшего термообработку при 700-800 °С, с переходом безводного окисного железа в оксид железа Fe⁺³, возможно, объясняется, именно наличием Fe₂O₃, отсутствием органических примесей и химически связанной воды в составе обожженного SiO₂. Как известно, аморфный природный водный кремнезем содержит несколько процентов химически связанной воды, которая при температурной обработке удаляется. Электрокинетический потенциал (ζ-потенциал) на частицах термообработанного диатомита в водной среде, вне всякого сомнения, изменяется в связи с изменением ионного состава двойного электрического слоя Гуи-Чэпмена. Это подтверждается тем, что природный диатомит, не прошедший температурную обработку, обладает высокой седиментационной устойчивостью даже при В/Т = 1,4, незначительно оседает в течение длительного срока, не отделяет воду в поверхностном слое и не образует сцементированного осадка.

В связи с этим при исследовании биокремнезема в виде суспензии необходимо было изучить возможность ее кинетической стабилизации при длительном стоянии, полного исключения образования плотного камневидного осадка и расслаивания суспензии с отделением большого количества воды.

В соответствии с основными положениями физико-химии [3] существуют несколько механизмов стабилизации суспензии, основные из которых ионно-электростатический и барьерно-расклинивающий.

Первый способ стабилизации основывается на том, что с помощью диссоциирующего стабилизатора осуществляется катионная или анионная стабилизация. Ионы стабилизатора адсорбируются на поверхности частиц и изменяют электрокинетический потенциал на поверхности за пределами изоэлектрической точки. Тем самым обеспечиваются одноименный электрический заряд частиц и их взаимное отталкивание. Такой механизм обеспечивает надежную стабилизацию частиц от агрегации и превращает суспензию в агрегативно-устойчивую.

При втором механизме органически недиссоциирующие вещества за счет молекулярной адсорбции сорбируются в виде «толстого» барьерного слоя на поверхности частиц, уменьшая силы молекулярного сцепления между частицами, исключая тем самым их агрегацию.

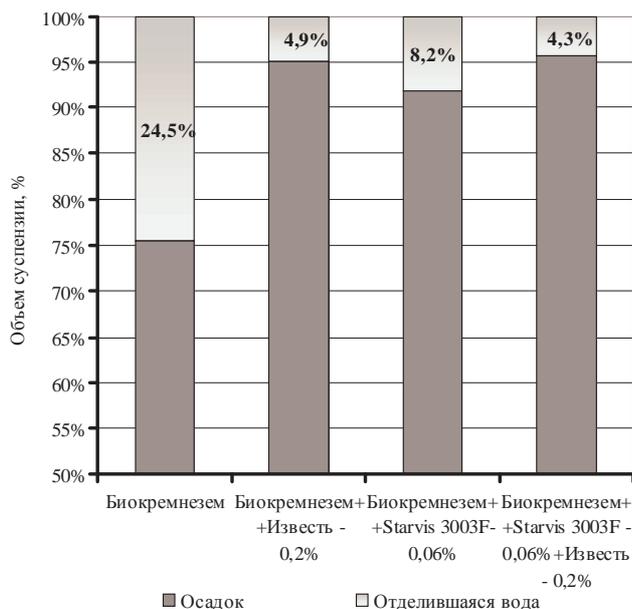


Рис. 3. Количество воды, отделившейся при седиментации суспензии биокремнезема через 7 суток

На первом этапе исследований осуществляли стабилизацию по барьерно-расклинивающему механизму. В качестве добавок использовали поливиниловый спирт, эфиры целлюлозы и поликарбоксилатный стабилизатор Starvis 3003F. При выборе стабилизаторов исходили из условия минимизации денежных затрат на стабилизацию.

Стабилизация биокремнезема поливиниловым спиртом оказалась неэффективной, так же как и эфиром целлюлозы Mecellose FMC 60150 (гидроксипропилметилцеллюлоза). При высоком содержании метилцеллюлозы – 0,25 % от массы биокремнезема – суспензия с В/Т = 1,2 отделяет в верхней части 13 % воды за 7 суток. При этом затраты на стабилизацию составляют 750 руб. на 1 т биокремнезема.

При стабилизации суспензии добавкой Starvis 3003F при В/Т = 1,06 в количестве 0,06 % от массы диатомита отслоение воды на 7-е сутки составляет 8,2 %, но при этом образуется небольшой малопрочный осадок. Увеличение стоимости при стабилизации составляет 347 руб.

На втором этапе применили ионно-электростатический механизм стабилизации с помощью диссоциирующего на ионы кальция и гидроксила в водном растворе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и комбинированный – с применением $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и Starvis 3003F. При этом использовали известь, полученную обжигом Иссинского доломитизированного известняка. Все эксперименты проводили при одинаковом содержании воды, соответствующем В/Т = 1,06 (рис. 3). Введение стабилизатора Starvis 3003F позволило снизить содержание отделившейся воды в 3 раза по сравнению с контрольным. Стабилизация суспензии известью в количестве 0,2 % от массы диатомита (2 кг извести на 1000 кг биокремнезема) снижает отделение воды в пять раз в течение 7 суток выдерживания суспензий и практически полностью исключает денежные затраты на стабилизацию (10 руб. на 1 т биокремнезема). Наличие в суспензии катиона

кальция Ca^{2+} создает условия для образования более стабильной суспензии с возможной перезарядкой поверхности частиц биокремнезема.

Комбинация двух стабилизаторов – Starvis 3003F в количестве 0,06 % и извести – 0,02 % от массы биокремнезема уменьшает выделение воды всего лишь на 12 % по сравнению с отделением воды при стабилизации суспензии только известью. При этом затраты составляют 357 руб. на одну тонну биокремнезема.

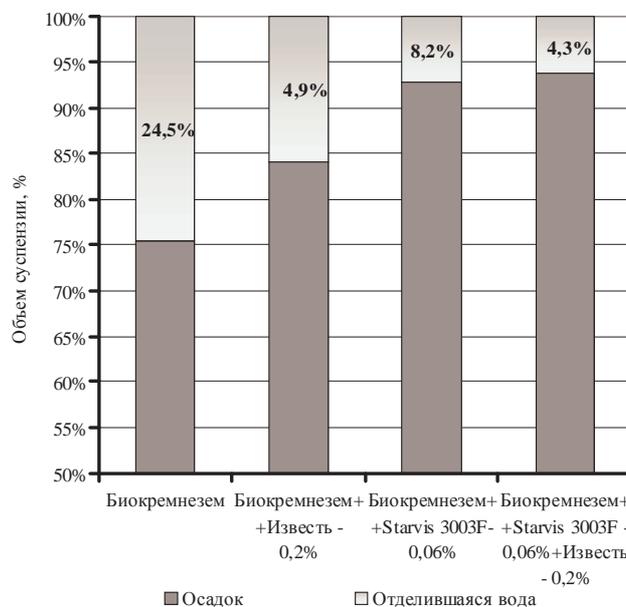


Рис. 4. Количество воды, отделившейся при седиментации суспензии биокремнезема через 55 суток

В последующие 48 суток процесс отделения воды продолжался. Наблюдения показали, что седиментация водной суспензии биокремнезема, произошедшая в первые 7 суток, в дальнейшем не наблюдалась. Для составов, стабилизированных Starvis 3003F, известью, а также их комбинацией, оседание твердых частиц продолжалось и после 7 суток с различной интенсивностью. Количество отделившейся воды через 55 суток составило 16 %, 7,3 % и 6,7 % соответственно (рис. 4). Таким образом, практически можно отказаться от дорогостоящего стабилизатора Starvis 3003F, заменив его известью, которая исключает образование плотного камнеподобного осадка. Наиболее эффективная стабилизация достигается чрезвычайно малой добавкой цемента – 0,13 % от массы биокремнезема. Использование в качестве стабилизатора цемента является наиболее удобным, т. к. он является необходимым вяжущим для любого завода бетонных смесей.

Таким образом, в результате длительных экспериментов выявлен эффективный дешевый стабилизатор, который дает возможность осуществлять стабилизацию суспензии биокремнезема, не затрачивая значительных средств на покупку дорогих зарубежных органических стабилизаторов, стоимость которых достигает 500 тыс. руб. за тонну. Для использования добавок биокремнезема во всех видах бетонов необходимо иметь узел приготовления суспензий. Его целесообразно совместить с приготовлением рабочих растворов суперпластификатора, химических ускоряющих и про

тивоморозных добавок и желательнее разместить в при-
стройстве к бетоносмесительному цеху.

Аппаратное обеспечение для приготовления суспензии традиционное: мешалка с загрузочным отверстием и вертикальным лопастным валом, а также насосом для перекачки раствора в расходный бак бетоносмесительного отделения. Расходный бак устанавливается на отметке дозировочного отделения (3 этаж бетоносмесительного узла). Объем мешалки выбирается, исходя из 3-4 часовой производительности бетоносмесительного узла. Если потребность в бетоне М300 составляет 10 м³/час, то при расходе цемента 400 кг на 1 м³ масса цемента составит 4 т. Расход биокремнезема (при 10-процентной добавке его к массе цемента) будет 400 кг. При 4-часовом запасе необходимое количество биокремнезема в диатомитовой суспензии должно быть 1,6 т. С учетом содержания сухого биокремнезема в количестве 700 кг в 1000 л, 4-часовой объем суспензии должен быть 1600/700 = 2,3 м³. Таким образом, требуемый объем мешалки с учетом коэффициента наполнения 0,7-0,8 должен быть 2,8-3,0 м³.

Был проведен сравнительный эксперимент по изготовлению реакционно-порошкового бетона с использованием биокремнезема как в сухом виде, так и в виде суспензии, в количестве 10 % от массы цемента в пересчете на сухое вещество. На первом этапе приготовления водная суспензия биокремнезема, стабилизированная известью с соотношением, указанным выше. После выдерживания суспензии в течение трех суток были изготовлены образцы трех составов. В первом составе

биокремнезем перемешивался с компонентами бетонной смеси в сухом виде, во втором – биокремнезем вводился в виде суспензии, третий состав являлся контрольным – без добавления биокремнезема. Проведенный эксперимент показал, что применение биокремнезема увеличивает прочность при сжатии на 28-е сутки твердения на 15 % по сравнению с контрольным и не зависит от способа введения пуццоланической добавки. При этом уменьшается количество вовлеченного воздуха по сравнению с использованием порошкообразного микрокремнезема.

Литература

1. Калашников В.И. Через рациональную реологию — в будущее бетонов // Технологии бетонов. 2007. № 5. С. 8-10; 2007. № 6. С. 8-11; 2008. № 1. С. 22-26.
2. Калашников В.И. Что такое порошково-активированный бетон нового поколения. Строит. материалы. № 10. 2012. С. 70-72.
3. Щукин Е.Д., Перцев А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: Высш. школа. 2004. 445 с.

References

1. Kalashnikov V.I. Through rational rheology to the future of concrete // Tekhnologii betonov. 2007. № 5. S. 8-10; 2007. № 6. S. 8-11; 2008. № 1. S. 22-26.
2. Kalashnikov V.I. What new generation power-activated concrete is. Stroitel'nye materialy. №10, 2012. S. 70-72.
3. Shchukin E. D., Pertsev A.V., Amelina E.A. Colloid chemistry. M.: Vysshaya shkola. 2004. 445 s.

УДК 674.03:621.034

Методика выбора параметров генератора для ультразвуковой окорки лесоматериалов

Г.Д. Гаспарян

Братский государственный университет, ул. Макаренко 40, Братск, Россия

Garik.gasparyan@yandex.ru

Статья поступила 30.10.2012, принята 2.02.2013

Рассмотрены основные показатели ультразвуковых генераторов с целью оптимизации технологии ультразвуковой окорки лесоматериалов. Предложена методика определения основных технологических параметров, на основе которых моделируются показатели ультразвукового генератора, применяемого в окорке лесоматериалов. Описана методика, обеспечивающая выбор параметров ультразвукового генератора, работающего в паре с колебательной системой. Представлен процесс формирования кавитационного процесса, разрушающего элементы коры. В соответствии с разработанной методикой получены выражения и зависимости основных эксплуатационных параметров ультразвукового генератора. Осуществлен расчет акустической и электрической мощности электронного генератора с целью формирования в жидкой среде кавитационного эффекта с необходимыми показателями, позволяющими разрушить связи между элементами коры окашиваемого лесоматериала. Разработана математическая модель процесса схлопывания кавитационного пузырька, что позволяет провести оценку энергии, возникающей при возникновении кавитационного эффекта, разрушающего слой коры.

Ключевые слова: окорка, кора, ультразвук, ультразвуковая окорка, лесоматериал, кавитационный эффект, колебательная система.