

Болотин О.А., Болога М.К.¹, Гончарук В.П.¹, Петухов О.М.², Русу М.И.²

Механоактивация природного кварцевого песка в магнитоожигженном слое

Резюме

Приведены и анализированы результаты исследований структурных изменений в кварцевом песке при механической активации в магнитоожигженном слое. Изменения поверхностных физико-химических свойств по сравнению с исходными образцами кремнезёмов определялись методом рентгендифрактометрии и ИК-спектроскопии.

Ключевые слова: кварцевый песок, механоактивация магнитоожигжением, рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия.

Mechanical activation of the quartz sand in magnetofluidized layer

Abstract

The results of the research regarding the structural modifications of the quartz sand to the mechanical activation in magnetofluidized layer are presented and analyzed. Changes in the surface physico-chemical properties compared to the initial silica samples were determined using X-ray diffractometry and IR spectroscopy.

Keywords: quartz sand, mechanical activation in magnetofluidized layer, X-ray diffractometry, IR-spectroscopy

Activarea mecanice ale nisipului de cuarț în strat magnetofluidizat

Rezumat

Sunt prezentate și analizate rezultatele cercetărilor privind modificările structurale ale nisipului de cuarț la activarea mecanice în strat magnetofluidizat. Modificările proprietăților fizico-chimice de suprafață în comparație cu probele inițiale de silice au fost determinate folosind difractometria cu raze X și spectroscopie IR.

Keywords: nisipului de cuarț, activarea mecanice în strat magnetofluidizat, difractometria cu raze X, spectroscopie IR

Введение

Одной из насущных проблем при производстве строительных материалов является снижение энергозатрат и материалоемкости сырья при производстве изделий. При этом предпочтительнее и получение материалов для строительства на основе местного сырья. К таким достаточно распространенным в республике относится кварцевый песок, традиционно используемый как основной компонент

¹ Институт прикладной физики, г. Кишинев, Молдова

² Институт химии, г. Кишинев, Молдова

при производстве силикатного кирпича и газосиликатных теплоизоляционных изделий. Среди эффективных методов управления качеством материалов, используемых при строительстве, считается дезинтенраторная обработка [1- 6].

Анализ литературных данных свидетельствует о возможности получения оптимальных структур цементного камня с учетом свойств и минералогического состава исходных компонентов и технологии его получения [7-10]. В этой связи приводятся результаты предварительных исследований по разработке малоэнергоемкой технологической схемы получения теплоизоляционного бетона неавтоклавного твердения с применением различных минеральных компонентов и методов активации исходных материалов. Под малоэнергоемкой технологией активации диспесных материалов подразумевается один из возможных способов приведения частиц активируемого материала в состояние интенсивного пульсационного движения, который связан с воздействием на них электромагнитных полей [5, 6].

Материалы и методы

В качестве объекта исследования был выбран кварцевый песок месторождения Молдовы [11] и сырьевые смеси песка и негашеной извести, которые, как известно, являются основой известково-кремнеземистых вяжущих. Заполнителем использовался речной песок плотностью 2600 кг/м^3 , насыпной плотностью 1400 кг/м^3 с содержанием пылевидных и глинистых частиц - от 0,8 до 1,3 %.

Механоактивацию осуществляли в трубе из нержавеющей стали (внутренним диаметром 67 мм) с размещенными в ней ферромагнитными частицами в виде иголок. Под действием вращающегося электромагнитного поля иглы совершают интенсивное хаотическое движение, перемещаясь по рабочей зоне камеры. Такое движение ферромагнитных иголок сопровождается большим количеством столкновений с частицами обрабатываемого материала, и сопровождаются как прямыми, так и скользящими ударами. В результате происходит тонкий помол материала, приводящий к его механоактивации. Одновременно происходит и интенсивное перемешивание измельченного материала, что обеспечивает повышение однородности смеси. Проведены экспериментальные работы по получению силикатных изделий измельчением исходных материалов шихты (песок речной, негашеная известь и др) в течение 5 минут, были сформированы опытные образцы формата 40 x 40 x 40 мм и определены их физико-механические параметры. Готовые бетонные образцы твердели в течении 3 суток в условиях естественной сушки при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$ и влажности воздуха $50 \pm 5\%$. Свойства образцов определены по стандартным методикам: предел прочности при сжатии - согласно ГОСТ 10180-90 на прессе П-10 при скорости нагружения 3,5 кН/сек.

На рис. 1 показаны этапы, используемые для приготовления бетонных кубов: активирование в магнитооживленном слое песка, извести, заполнителей и др. (рис. 1а), перемешивание готовой, затворенной водой шихты с использованием стандартного смесителя (рис. 1б), с последующим приготовлением кубиков путем заливки бетонной пасты в формы (рис. 1в), отверждение кубов в пропарочной камере (рис. 1г), просушка в сушильном шкафу (рис. 1д) и испытание на прочность (рис. 1е).

Для определения происходящих изменений в процессе механоактивации в магнитоожигенном слое использовались рентгенофазовый анализ и ИК - спектроскопия, с целью выявления их кристалло-химических особенностей.

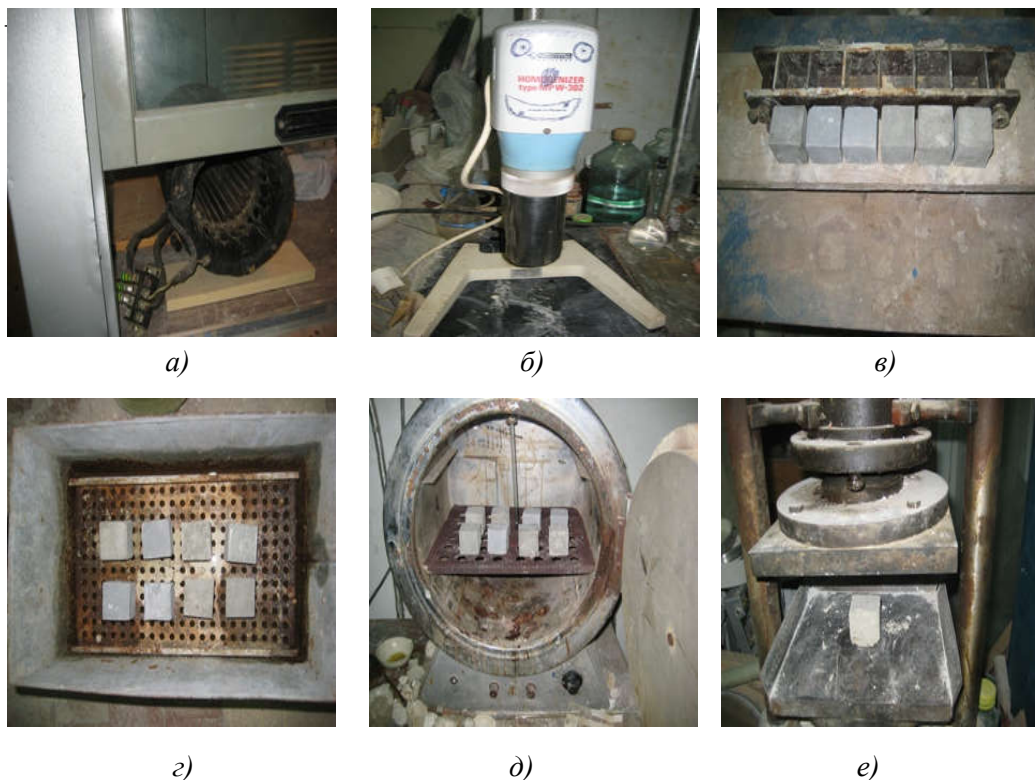


Рис.1. Подготовка и испытание образцов бетона.

Рентгеновская дифракция. Съемка производилась на дифрактометре ДРОН-3 с использованием $FeK\alpha$ излучения, интервал сканирования – $3-7402\theta$ из расчета 40/мин. Интерпретация дифрактограмм проводилась с использованием пособия В.С. Горшкова [12].

Инфракрасная спектроскопия. Спектры регистрировались на ИК - Фурье спектрометре РЕ-100 Перкин - Элмер в области $4000-650\text{ см}^{-1}$. Отнесение частот поглощения в ИК-спектрах кварцевых песков сделано с использованием литературных источников [13 - 15].

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

На фотографиях (рис. 2 и 3) виден характер изменения поверхности песка после механоактивации. Изменение цвета песка произошло вследствие очистки поверхности зерен. Изменился и характер поверхности, она стала матовой и шероховатой. Кристаллы песка до механоактивации представляли собой окатанные зерна размерами от 100 до 300 мкм, после активации их размеры уменьшились до 30 - 40 мкм.

Состояние поверхности неактивированных и активированных частиц песка

существенно разнится (рис. 2-3). Неактивированный кремнезем имеет плотную бездефектную поверхность. Поверхность активированного песка имеет множество дефектов различной формы, что предопределяет наличие множества разорванных связей и не компенсированных зарядов, обеспечивающих высокую реакционную способность кремнезема [16].



Рис. 2. Кварцевый песок.



Рис.3. Песок кварцевый после дезинтеграторной обработки.

Для исследования процессов фазовых переходов в сырьевых материалах после обработки применялся метод рентгенофазового анализа (РФА) и на рис. 4 представлены результаты для проб исходных кремнеземистых материалов и, полученных из них нанопорошков.

Сравнение дифрактограмм подтверждает, что дифрактограмма (рис. 4а) отличается от приведенной на (рис. 4б), повышенной дисперсностью кварца. Это

объясняется тем, что при дезинтеграторной обработке песков происходит истирание его зерен [15, 16].

Качественный фазовый анализ показал, что присутствующие рефлексы характерны для β -кварца ($d = 4,25; 3,35; 2,29$). Аксессуаром в исследуемом материале является кальцит (CaCO_3), содержание которого не превышает 4-5 %, и полевой шпат (3-4%).

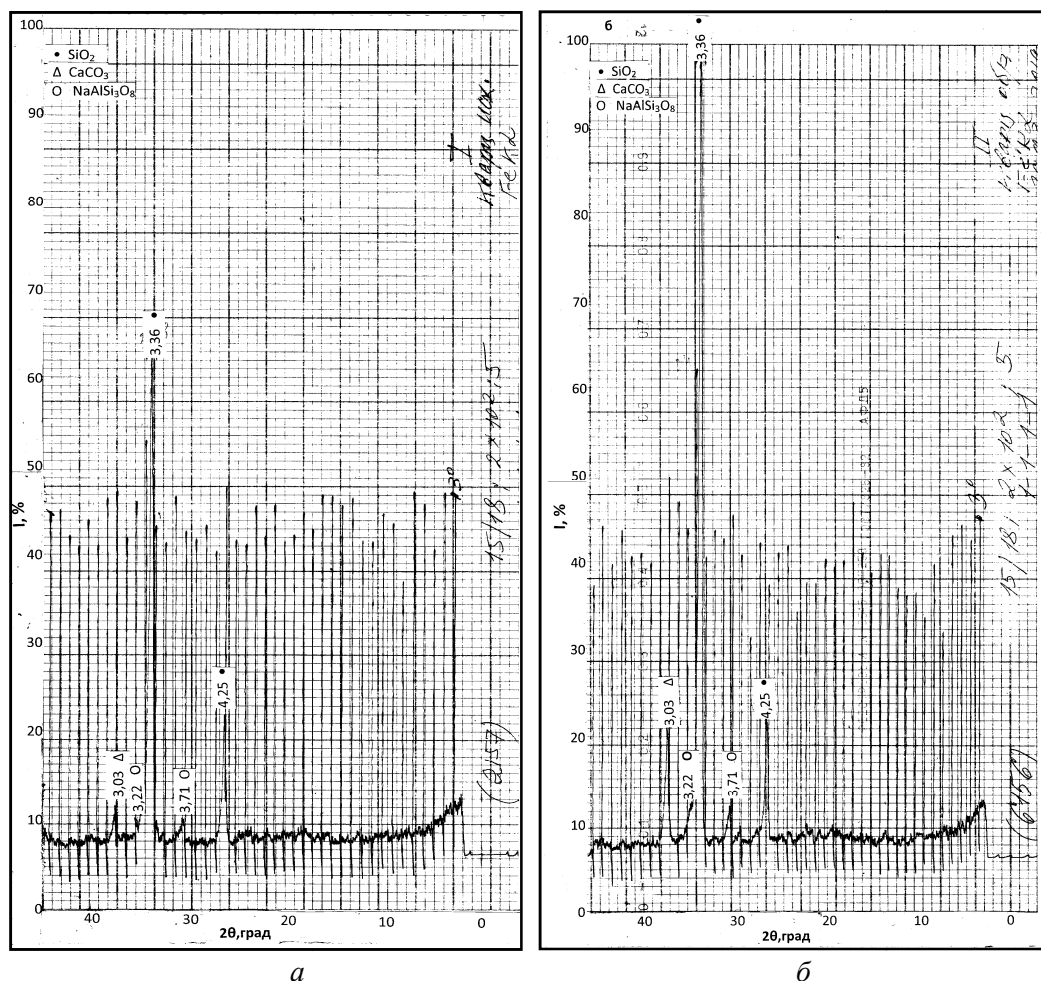


Рис. 4. Дифрактограммы исходного (а) и активированного (б) песка.

На дифрактограммах исходных природных сырьевых материалов (4а) выделяются хорошо разрешенные системы рефлексов, которые свидетельствуют о высокой кристалличности фаз в исследуемом состоянии. Рефлексы, которые соответствуют исходному кристаллическому состоянию, демонстрируют значительное снижение интенсивности по сравнению с образцами подвергнутыми механоактивации (Рис. 4б).

Другим фактором влияния механоактивации является установленное с помощью рентгенофазового анализа, незначительное расширение основного пика кварца, обусловленное деформацией кристаллической решетки и накоплениях в

ней внутренних напряжений, что приводит к аморфизации поверхности кварца и способствует увеличению его реакционной способности [16].

Для более полного понимания особенностей изменений в кварцевом песке в процессе механоактивации интерес представляли ИК-спектральные исследования кремнезема. Для сравнения ИК-спектры представлены на рис. 5 и 6. Линии спектров образцов изменены, что свидетельствует о характере структурных преобразований, и изменении свойств получаемых образцов.

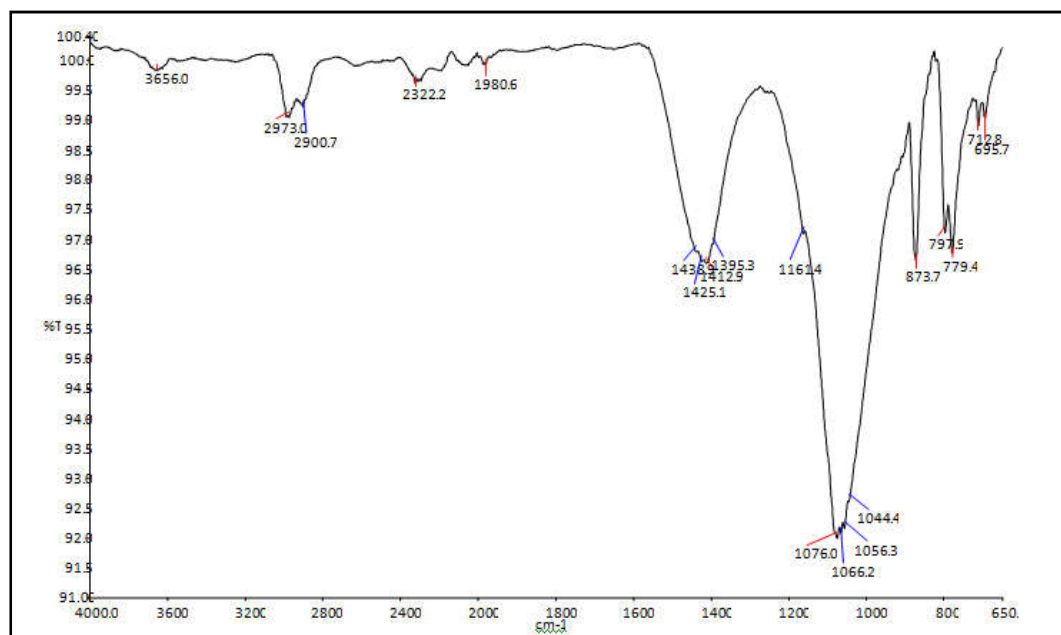


Рис. 5. ИК- спектр исходного кварцевого песка.

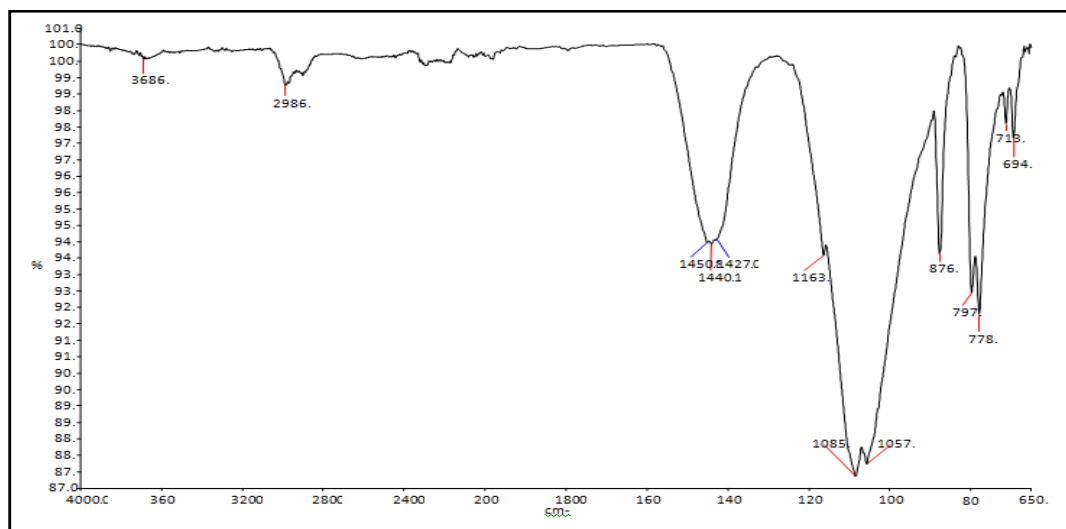


Рис. 6. ИК – спектр активированного кварцевого песка, полученного магнитоожигением.

Исследованные образцы обнаруживают спектральную картину β -кварца: интенсивную полосу в области $1167\text{--}1080\text{ см}^{-1}$, средней интенсивности дуплет $803\text{--}780\text{ см}^{-1}$ и слабую полосу 695 см^{-1} .

Учитывая опыт [6,7] по оценке степени преобразования кварцевых пород нами был определен индекс кристалличности K_i при исследовании структурной неоднородности методом ИК-спектроскопии кварцевых песков. Кристаллическая фаза β -кварца определяется наличием двойного пика поглощения $800\text{--}778\text{ см}^{-1}$. С изменением степени кристалличности вид данного дублета меняется.

Характерный для β -кварца двойной пик ИК-поглощения при 778 и 797 см^{-1} обусловлен фундаментальными колебаниями разного типа симметрии Si-O-Si связей в кремнекислородном тетраэдре и именно этот двойной пик можно использовать для получения относительного критерия оценки кристалличности кварца, отражающей степень его изменения [15,16]. Положение этого двойного пика по спектру, средняя интенсивность, отсутствие суперпозиции других полос и большая чувствительность к структурным изменениям предопределили его использование для расчёта индекса кристалличности по формуле [16]:

$$K_i = 10fa/b,$$

где:

f - коэффициент пропорциональности для эталонного кварца (2,8);

a/b - отношение величины слабого пика 778 см^{-1} к его коротковолновому плечу (рис. 7).

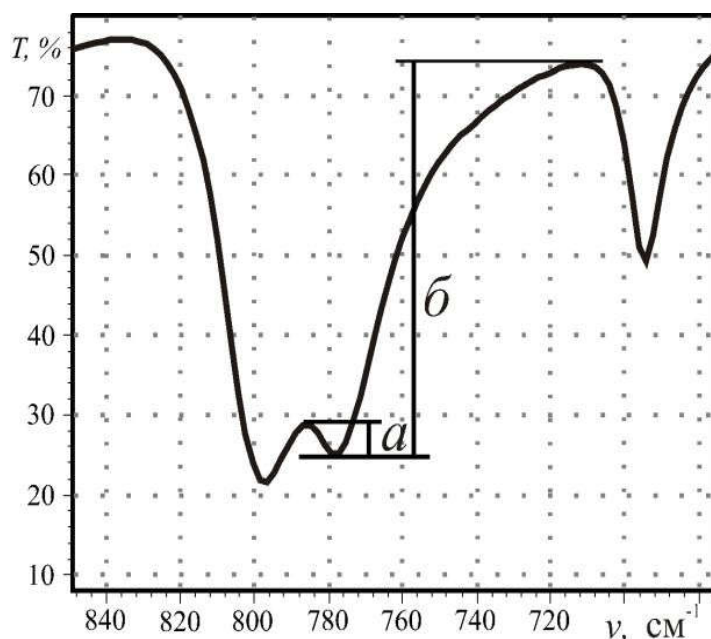


Рис.7 К методике расчёта индекса кристалличности по изменению двойного пика $800\text{--}778\text{ см}^{-1}$ в спектрах инфракрасного поглощения.

В таблице приведена оценка степени преобразования кварцевых песков с помощью определения индекса кристалличности, рассчитанного по параметрам двойного пика в спектрах инфракрасного поглощения по вышеописанной методик.

Образец кварцевого песка	K_i
Кварцевый песок не активированный	10.5
Кварцевый песок активированный	7.0

Индекс кристалличности 7.0, характеризующий кварцевый песок после механической активации в магнитоожигенном слое, свидетельствует о хорошей упорядоченности кристаллической решетки кварца [15,16,17].

В ходе предварительных исследований свойств материалов, подготовленных с использованием приведенных методов замечено, что содержание несвязанного СаО в сырьевой смеси в ходе механохимического воздействия заметно снизилось.

С целью оценки влияния механической активации заполнителя на свойства бетонов была определена прочность при сжатии образцов, содержащих различное количество механоактивированного песка. Установлено, что прочность при сжатии модифицированных образцов, независимо от количества вводимого механоактивированного песка, превосходит прочность при сжатии исходных образцов до 1,5 раз. Лучшие показатели прочности при сжатии наблюдаются у образцов, содержащих 20 масс.% СаО.

Подтверждением повышенной активности кремнезема песка после механохимической активации (магнитоожигением) являются результаты испытания на прочность изделий при взаимодействии с гидроксидом кальция в различных условиях.

Интересные результаты получены при совместной активации песка, кремнеземистого известняка, негашеной извести и кальцинированной соды. Даже при использовании некачественной (потерявшей исходные свойства и подвергнутой старению) извести, получены образцы с приемлемой в строительной практике прочностью на сжатие, порядка 5,6 Мпа [15,16]. При этом формирование опытных образцов проводилось без прессования и автоклавирования, что в значительной мере удешевляет производство силикатных изделий (кирпича, панелей и др.). Эксперименты, проведенные без добавки соды в шихту, показали меньшую прочность, порядка 0,13 Мпа. Использование шаровой мельницы, показывают худший результат по прочности изделия (5,0 и 0,10 Мпа соответственно) и значительно большее время на активацию компонентов шихты.

По данным рентгенофазового анализа состав продуктов твердения представлен, кроме гидроксида кальция и кремнезема, такими минералами как: $C2SH$ (гиллебрандит), $CSH(B)$ и др. Также установлено, что при механоактивации происходит незначительное расширение основного пика кварца, что, вероятно, связано с деформацией кристаллической решетки и частичной аморфизацией кремнезема в системе.

Выводы

1. На основе экспериментальных данных по получению силикальцитных изделий с использованием магнитоожигения во вращающемся магнитном поле на стадии измельчения исходных материалов шихты (песок различных

месторождений, негашеная известь и др.) были сформированы опытные образцы размером 40 x 40 мм и определены их физико-механические параметры. Результаты показали, что при использовании даже некачественной (подвергнутой старению и потерявшей исходные свойства) извести, получены образцы с приемлемой в строительной практике прочностью на сжатие. Образцы бетона, изготовленные из лежалого цемента и цемента подвергнутого активации магнитоожигением, показали марку 300 и марку 500 соответственно.

В ходе исследований свойств материалов, подготовленных с использованием вышеприведенных методов замечено, что содержание несвязанного CaO в сырьевой смеси в ходе механохимического воздействия заметно снизилось.

2. Исследовано влияние механохимической активации кремнеземистых компонентов и активной добавки (песка, извести, углекислого натрия) при получении цементного камня. Повышение активности кремнезема песка после механохимической активации в магнитоожигенном слое подтверждается результатами испытания на прочность изделий при взаимодействии с гидроксидом кальция в различных условиях. Заслуживающие внимание результаты получены при совместной активации песка, негашеной извести и углекислого натрия в магнитоожигенном слое. Прочность сформированного изделия равна 5- 6 Мпа, а без добавки углекислого натрия в шихту, прочность, порядка 0,13 Мпа. Эксперименты с использованием шаровой мельницы, показывают результаты по прочности изделия (5,0 и 0,10 Мпа) при значительно большей продолжительности активации компонентов шихты. По данным рентгенофазового анализа состав продуктов твердения представлен, кроме гидроксида кальция и кремнезема, такими минералами как: C_2SH (гиллебрандит), $CSH(B)$. Установлено, что при механоактивации происходит незначительное расширение основного пика кварца, что, вероятно, связано с деформацией кристаллической решетки и частичной аморфизацией кремнезема в системе.

3. Возможно получение оптимальных структур цементного камня с учетом свойств и минералогического состава исходных компонентов и используемой технологии. Приведены предварительные результаты по обоснованию энергоэффективной технологической схемы получения силикатного кирпича неавтоклавного твердения с применением различных минеральных компонентов и методов активации исходных материалов.

Литература

1. Хинт Й. А. Дезинтеграторный способ изготовления силикатных и силикальцитных изделий. Таллин: Эст. гос. изд-во, 1953. 108 с.
2. Тихомирова И.Н., Макаров А.В. Механоактивация известково-кварцевых вяжущих. Строительные материалы, 2012, №9, с. 4–7.
3. Агзамов Ф.А., Конесев Г.В., Хафизов А.Р. Применение дезинтеграторной технологии для модификации материалов, используемых при строительстве скважин. Часть I. Нанотехнологии в строительстве, 2017, Том 9, № 2, с. 119-137.
4. Агзамов Ф.А., Конесев Г.В., Хафизов А.Р. Применение дезинтеграторной технологии для модификации материалов, используемых в строительстве скважин. Часть II. Нанотехнологии в строительстве, 2017, Том 9, №3, с. 96 – 108.

5. Болога М.К., Сюткин С.В. Некоторые особенности магнитоожигения дисперсных систем. Магнитная гидродинамика, 1981, № 4, с. 3-11.
6. Болога М.К., Буевич Ю.А., Сюткин С.В. Магнитоожигение (препринт) АНМ ИПФ. Кишинев, 1985.
7. Митина Н.А., Верещагин В.И. Строительные материалы на основе активированного кварцевого песка. Известия Томского политехнического университета, 2009, Т. 314, №3, с. 1-4.
8. Андреева А. В., Давыдова Н.Н., Буренина О.Н. Механоактивационная обработка заполнителя для повышения качества мелкозернистого бетона. Куб. ГАУ, 2014, № 101 (7).
9. Балатханова Э.М., Ерофеев В.Т., Баженов Ю.М., Митина Е.А., Родин А.И., Еремин А.В., Адамцевич А.О. Оптимизация состава цементных композитов с применением наполнителей месторождений Чеченской Республики. Вестник МГСУ, 2014, № 12, с. 121—130.
10. Чигарев А.Г., Поддубный А.П. Возможность использования карбонатно-кремнистых пород в качестве активных минеральных добавок при производстве силикатного кирпича. Вестник ВГУ, Серия: Геология, 2010, №1, с. 300-302.
11. Справочник нерудных полезных ископаемых Молдавской ССР. Кишинев: «Карта Молдовеняскэ», 1965. 411 с.
12. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико - химического анализа вяжущих веществ. Москва: Высшая школа, 1981. 334 с.
13. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических координационных соединений. Москва: Мир, 1991. 535 с.
14. Плюснина И.И. Исследование структурной неупорядоченности халцедонов методом инфракрасной спектроскопии. Доклады Академии наук СССР, 1978, Т. 240, № 4, с. 839-842.
15. Анциферова А.А. Исследование степени преобразования кварцитов методом инфракрасной спектроскопии. Успехи современного естествознания, 2012, №4, с. 17- 18.
16. Демьянова Л.П., Tressaud A., Labrugere C., Durand E., Majimel J., Пецык П.А., Козлов К.Г. Фторирование наноразмерного аморфного кремнезема, полученного из силикатного сырья по фторидной технологии. Fluorine Notes, 2012, Vol. 3(82), с. 3- 4.
17. Светова Е.Н., Скамницкая Л.С. Технологическая минералогия ятулийских кварцевых песчаников Гирвасской площади (Центральная Карелия). Геология и полезные ископаемые Карелии. Вып. 16. Петрозаводск: Карельский научный Центр РАН, 2013, с. 109 – 116.

Primit la redacție – 25/09/2019