

УДК 666.965

В. И. ВИННИЧЕНКО, д-р техн. наук, профессор кафедры механизации строительных процессов
Н. Ю. ВИЦЕНКО, аспирантка кафедры физико-химической механики и технологии строительных конструкций, изделий и материалов
Харьковский государственный технический университет строительства и архитектуры,
г. Харьков

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СИЛИКАТНОГО КИРПИЧА, ПОЛУЧЕННОГО ПРИ АВТОКЛАВНОЙ ОБРАБОТКЕ И ПО ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩЕЙ ТЕХНОЛОГИИ

В статье проведены физико-химические исследования методами дифференциально-термического, рентгенофазового, ИК-спектроскопии и кристаллооптического анализ образцов заводского силикатного кирпича, изготовленного по традиционной технологии, и образца, полученного в лабораторных условиях, без применения тепловлажностной обработки.

У статті наведені фізико-хімічні дослідження методами диференційно-термічного, рентгенофазового, ІЧ-спектроскопії та кристаллооптичного аналізу зразків заводської силікатної цегли, виготовленої за традиційною технологією, та зразка, отриманого в лабораторних умовах, без застосування тепловологої обробки.

Введение

Повышение цен на энергоносители требует новых технологий, способных выстоять сложную рыночную борьбу, заняв при этом достойное место среди ныне существующих. Это задача особенно остро стоит и перед производителями строительных материалов, где наряду с затратами на сырье заслуживает внимания и расходы на энергоносители.

С целью решение проблемы энергосбережения при производстве силикатного кирпича были проведены теоретические и экспериментальные исследования, позволившие получить кирпич по новой технологии без тепловой обработки. Положительные результаты вызвали интерес к проведению к физико-химических исследований.

Основная часть

Для исследований использовали образцы силикатного кирпича Куряжского завода силикатных изделий и образцы, полученные по новой технологии без тепловой обработки. Суть технологии в том, что в силикатную смесь вводили добавку, содержащую дигидрат сульфата кальция, который по известным данным [1], является химическим активатором для известково-кремнеземистых смесей. Затем смесь подвергали механической активации в активаторе. Механическая активация, согласно современным представлениям, вызывает у твердых веществ упругую и пластическую деформацию. В результате этого в отдельных сечениях частиц развиваются напряжения, которые вызывают изменения кристаллической структуры и энергетического состояния поверхностных слоев частиц и они переходят в состояние возбуждения [2]. Благодаря состоянию возбуждения повышается реакционная способность твердых веществ и снижается температура начала некоторых химических реакций.

Иными словами силикатная смесь была активирована двумя способами: химическим (химическая добавка) и механическим (механическая активация в толстом слое материала). Основные факторы процесса переработки: разрушение слабых крупных зерен; округления зерен лещадной и игловатой формы; достижения оптимального зернового состава с точки зрения высшей плотности; обнажения активных поверхностей, сдирания гидратированных слоев с образованием геля; качественное перемешивание; эффективное распределение микроструктурных примесей с целью уменьшения микропористости [3].

Лабораторные образцы выдерживали при нормальной температуре в воздушно-влажных условиях. Лабораторные образцы и заводской силикатный кирпич были изготовлены в один день. Особенности физико-химических процессов, происходящих при твердении исследовались методами дифференциально-термического анализа, рентгенофазового, ИК-спектроскопии и кристаллооптического анализа [4–13].

Дифференциально-термический и рентгенофазовый анализы выполнялись при участии канд. техн. наук Спирина Ю. О. (Институт огнеупоров, г. Харьков) и канд. техн. наук Борзяк О. С. (Украинская государственная академия железнодорожного транспорта). Съемка проводилась на дериватографе системы Паулик-Эрдей (Венгрия). Нагрев до 1000 °С. Скорость нагрева 10 °/мин. Навеска 1г.

Полученные результаты представлены на рис.1 и рис.2.

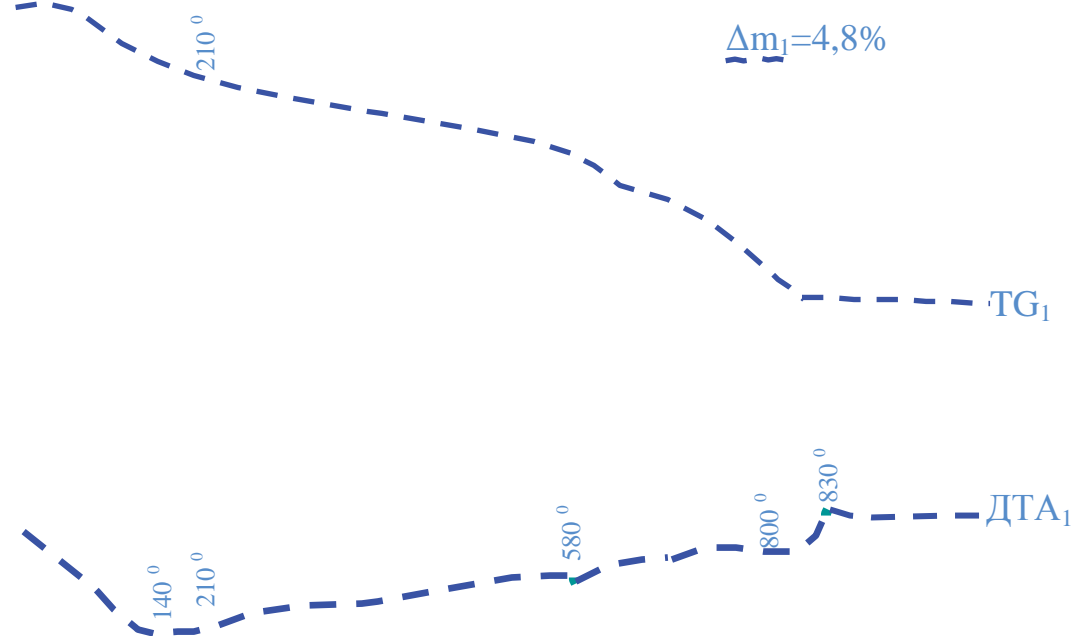


Рис.1 Дифференциально-термический анализ активированного кирпича без заводского силикатного кирпича(1):

TG₁ - кривая изменения массы при нагреве;

ДТА₁ - кривая изменения энтальпии.

Сравнение результатов комплексного термического анализа образцов силикатного кирпича показало различия в характере разложения составляющих исследуемых материалов.

Для обычного силикатного кирпича, запаренного в автоклаве, первый низкотемпературный эндотермический эффект при температурах (140–210)°С обусловлен удалением влаги из кристаллогидратов силикатов кальция.

На кривых нагревания проб силикатного кирпича, полученного из активированной смеси с добавлением двугидрата сульфата кальция и при отсутствии тепловой обработки, эндотермический эффект смещается в сторону 130°С и имеет общую площадь, большую, чем у предыдущего образца примерно в два раза. Известно, что с помощью дериватограмм можно также оценить тепловые эффекты реакций, происходящих в смеси, основываясь на том, что площадь, занимаемая пиком ДТА, косвенно отражает количество тепла, поглощаемого веществом в ходе эндотермических реакций. Для образца увеличение площади эндотермического эффекта объясняется суммированием тепла, поглощаемого, с одной стороны, при удалении влаги из кристаллов двугидрата сульфата кальция, а с другой стороны, – при эндотермии разложения гидросиликатов. Судя по составам смесей, тепла на разложение двугидрата сульфата кальция потенциально в смеси потребляется не более 20 %, а оставшаяся доля в общем тепловом эффекте принадлежит гидросиликатам. Иными

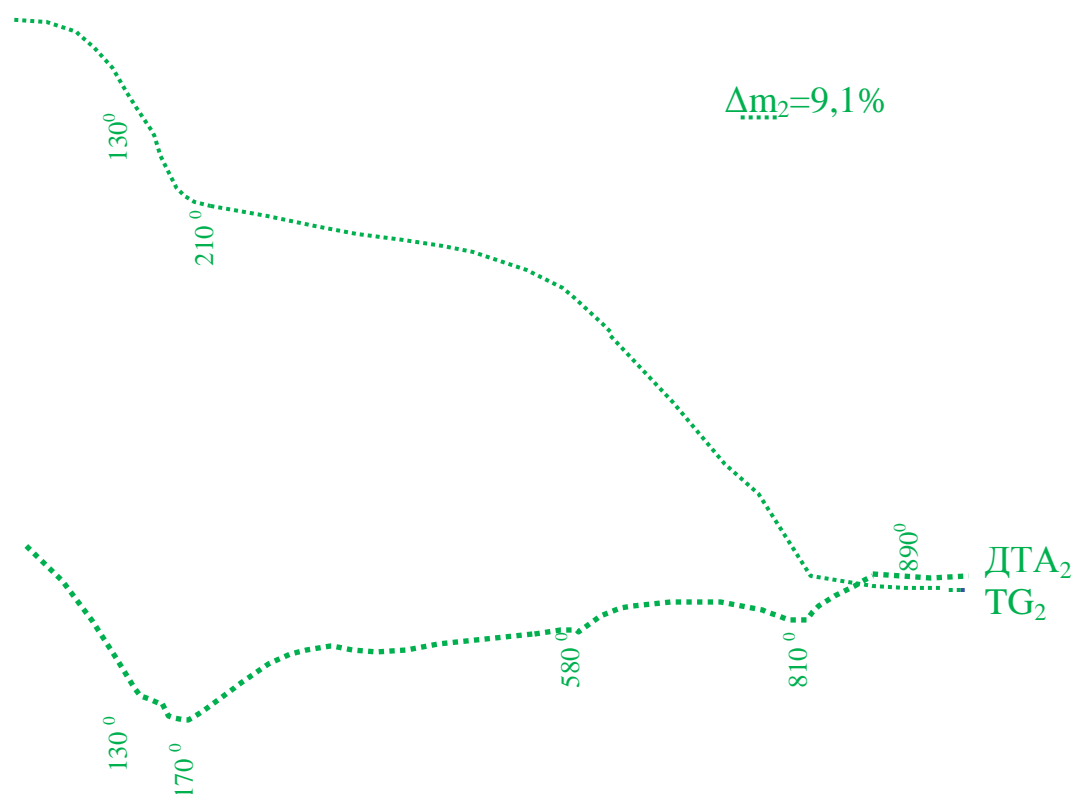


Рис. 2. Дифференциально-термический анализ активированного кирпича без тепловой обработки (2):

TG₂ – кривая изменения массы при нагреве;

DTA₂ – кривая изменения энтальпии.

словами, можно предположить, что в случае приготовления смеси по предлагаемому способу, за счет механохимической активации образуется большее количество гидросиликатов.

В области температур (500–800) °С потеря массы на термограмме механохимически активированного образца равна 4,5 %, а в образце обычного силикатного образца почти в два раза меньше – 2,3 %, что можно объяснить большим образованием гидросиликатов кальция в образце в исследуемом материале по сравнению с образцом, полученном традиционным способом.

Рентгенофазовый анализ проводился на порошках с размером частиц ниже 0,063 мм с применением рентгеновского дифрактометра общего назначения ДРОН-1,5. Условия съемки: фильтруемое излучение медного анода, ускоряющее напряжение 40 кВ, анодный ток 19 мА, скорость движения диаграммной ленты, - 600 мм/час, скорость сканирования – 2 град/мин.

Рентгенограммы силикатного кирпича без тепловой обработки (а) и заводского силикатного кирпича (б) представлены на рис. 3.

На рентгенограмме силикатного кирпича, изготовленного в автоклаве по традиционной технологии, присутствует набор линий дифракционного отражения основной минеральной фазы – низкотемпературной формы кварца (β-кварца): 4,26; 3,34; 2,45; 2,28; 2,24; 2,13; 1,978; 1,816; 1,670; 1,655; 1,608; 1,542; 1,374 Å и др., ряд небольших, но четких пиков полевых шпатов типа ортоклаза: 6,20; 4,04; 3,68; 3,18; 2,93 Å, (примесь в кварцевом песке), самые интенсивные линии кальцита CaCO₃. 3,03; 2,09; 1,907; 1,876 Å и одна самая интенсивная линия дифракционного отражения портландита Ca(OH)₂ – 2,63 Å. Также были обнаружены: океанит : 7,40; 3,22; 2,98; 2,20; 1,91 Å; гиролит: 7,9; 6,4; 3,84; 3,54 Å; фошагит: 3,56; 2,48; 1,74 Å; гиллебрандит: 12,6; 4,77; 2,75; 2,68 Å; тоберморит: 3,28; 2,97; 1,93 Å.

На рентгенограмме образца с механической активацией и добавкой так же, как и на рентгенограмме предыдущего образца, присутствуют аналогичные линии дифракционного

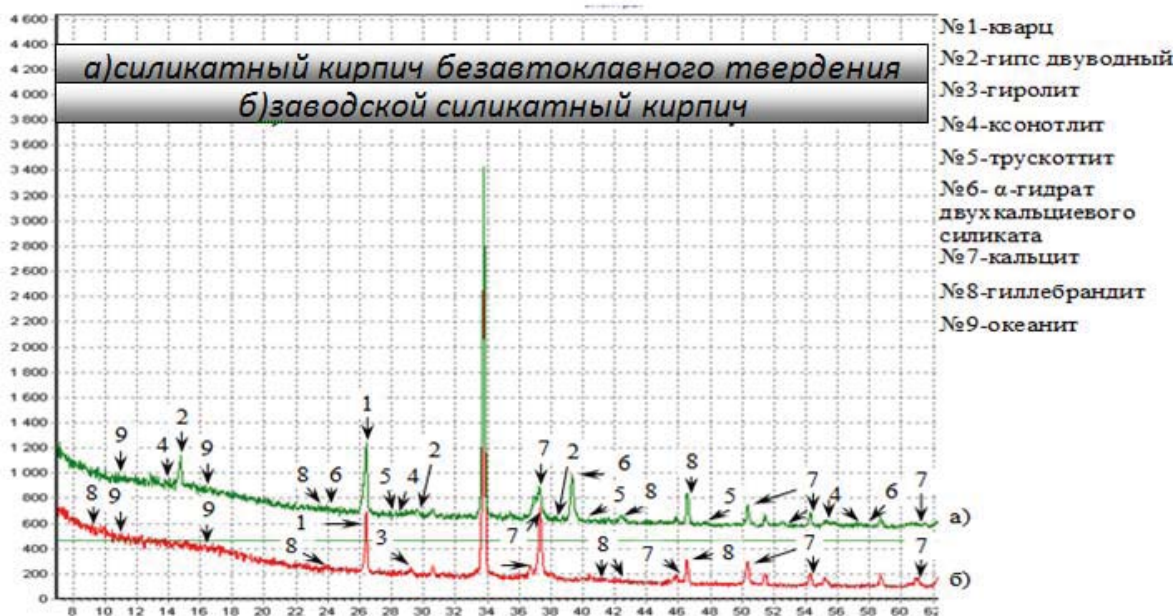


Рис. 3. Рентгенограммы активированного (а) и заводского силикатного кирпича (б).

отражения кварца и кальцита, но заметно меньшей интенсивности, так, как в исходном составе кварцевого песка и извести меньше. Появляются линии дифракционного отражения двухводного гипса: 7,56; 3,80; 2,88; 2,68 Å. Сильная линия 3,06 Å накладывается на самую сильную линию кальцита 3,03 Å. Самая сильная линия портландита 2,63 Å накладывается на линию 2,68 Å гипса, но несмотря на это можно заключить, что портландита в образце № 1 несколько меньше, чем в образце 3. Обнаружены такие линии как: океанит : 10,3; 6,8; 4,08; 1,89 Å; ксонотлит: 8,5; 3,96; 2,04; 1,84 Å; гиролит: 7,9; 6,4; 4,68; 2,58; 3,54 Å; фошагит: 2,68; 1,74; 1,59 Å; гиллебрандит: 4,77; 3,52; 2,92; 2,68 Å; афвиллит: 4,73; 3,75; 2,74; 2,59; 1,704 Å; бассанит: 4,35; 3,45; 2,78; 2,20 Å; тоберморит: 3,28; 2,97; 1,93 Å; CaO: 2,76; 2,39; 1,69 Å; $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ -α-гидрат двухкальциевого силиката: 4,63; 2,87; 2,02; 1,521 Å; трускоттит $6\text{CaO}\cdot 10\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 4,13; 2,83; 2,42 Å.

Исследования методами ИК-спектроскопии и кристаллооптического анализа выполнены сотрудниками ННЦ Харьковского физико-технического института под руководством кандидата геолого-минерал. наук Шевяковой Е. П.

Согласно данным [7–9], особенностью фазового состава в водной системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ является трудность идентификации фаз, образующихся при реакциях взаимодействия, вследствие их мелкокристалличности и сходства многих параметров, в частности, содержания водных составляющих, соотношения оксидных компонентов и их кристаллооптических констант.

Многие соединения системы известны как природные минералы контактово-метаморфического происхождения. Насчитывается около 30 природных и синтетических гидросиликатов Ca [10].

Исходный силикатный кирпич, полученный по традиционной технологии (в автоклаве при $T = 170\text{--}180^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 7\text{--}8$ атм.) имеет вид светло-серой однороднозернистой уплотненной массы с шероховатой поверхностью скола, за счет хорошо различных зерен кварца размерами до 0,5 мм в диаметре.

Микроскопически: в иммерсионных препаратах представлены две минеральные фазы (рис.4).

Преобладает (до 75–80 объемных %) обломочный кварц (фаза 1) в виде полуокатанных, угловатых и реже окатанных зерен, величина которых колеблется от 0,12–0,14 до 0,45–0,55 мм в диаметре. На поверхности зерен присутствуют неравномерные пленки, каймы и

сгустковые скопления буроватой тонкодисперсной агрегатной цементирующей массы (фаза 2) в количестве 20-25 объемных %. Величина агрегатных сгустков волокнистого строения – до 0,08-0,3 мм. Средний показатель преломления связующего цемента колеблется в пределах $N_{cp} = 1,520-1,522 \pm 0,001$, величина двойного лучепреломления $\Delta \approx 0,010-0,012$.

В качестве примесной фазы отмечается развитие среди цементного вещества мелких зерен (0,008-0,012 мм) кристаллического карбоната ($CaCO_3$) с характерными кристаллооптическими константами: высокими значениями $\Delta \approx 0,172 \pm 0,002$ и отчетливой псевдоабсорбцией в параллельных поляроидах.

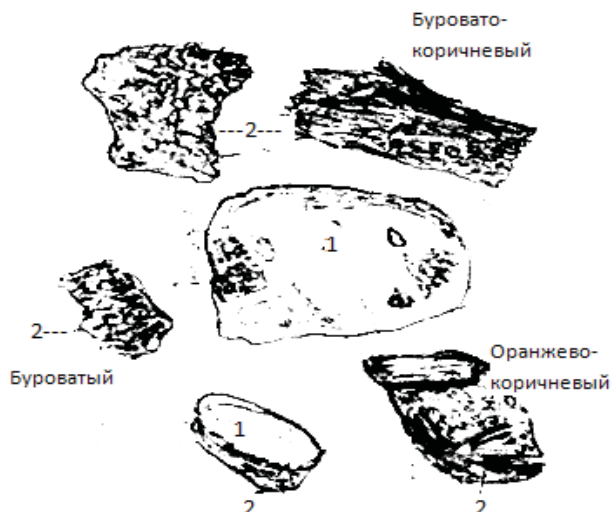


Рис. 4. Микроразрисовка порошковидного иммерсионного препарата образца заводского силикатного кирпича. Фаза 1 – зерна кварца, фаза 2 – агрегатная связующая масса гидросиликатов кальция

Данные ИК-спектроскопии (рис. 5, кривая 1) позволяют охарактеризовать цементную массу серией полос поглощения: 460, 690 ср., 790, 810, 885 ср., 1030, 1100 с., 1180 пл., 1450 ср., 1490 сл., 1610 ср., 3450 ср. шир., 3500 пл. cm^{-1} .

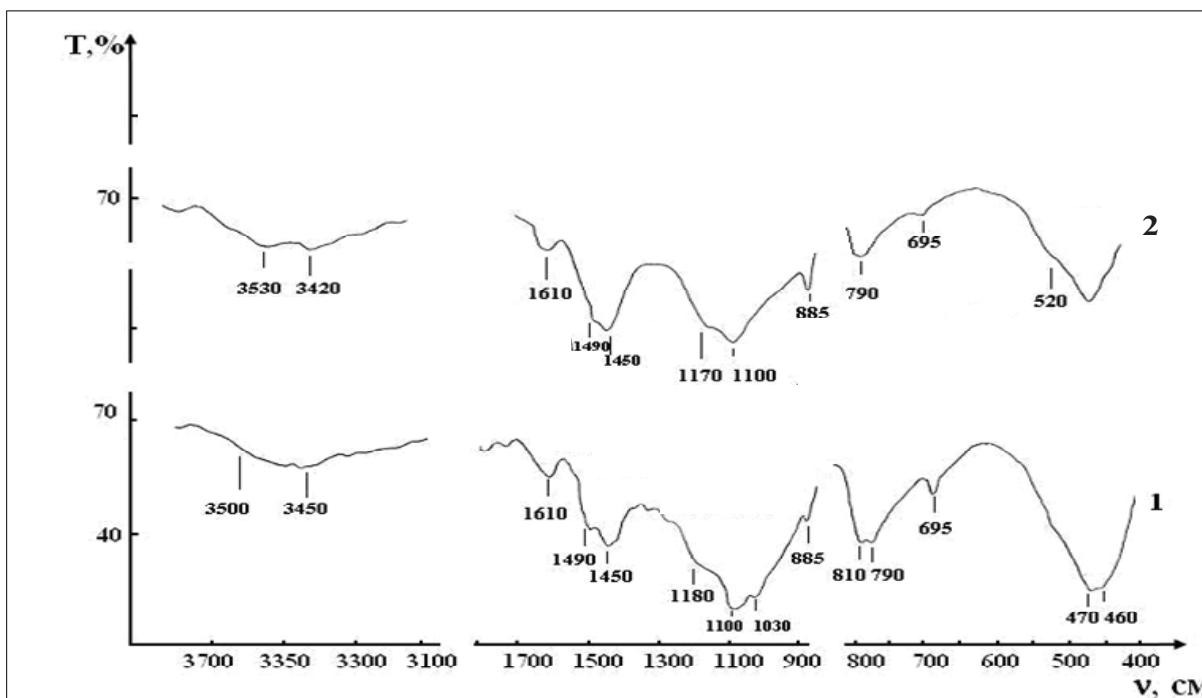


Рис. 5. Инфракрасные спектры поглощения образцов силикатного кирпича: кривая 1 – образец № 1, кривая 2 – образец № 2.

Анализ образца в виде обломка силикатного кирпича, полученного методом механоактивации на воздухе. Цвет образца серый, проявляется слабый зеленоватый оттенок. Поверхность скалывания более однородная, чем у предыдущего, увеличивается сопротивление скалыванию.

Микроскопически: в иммерсионных препаратах наблюдается три минеральные фазы. Преобладающей фазой (рис. 6, фаза 1) выступает обломочный кварц (75–80 объемных %) в виде полуугловатых зерен, с широким развитием на поверхности сгустково-волокнистых скоплений цементной массы (фаза 2).



Рис. 6 Микрозарисовка порошковидного иммерсионного препарата образца силикатного кирпича без тепловой обработки. Фаза 1 – зерна кварца, фаза 2 – новообразования агрегатной связующей массы гидросиликатов кальция.

Вторая фаза (~ 20 объемных %) буроватой окраски – сгустково-тонкодисперсная цементирующая масса с величиной отдельных частиц ~ 0,003–0,005 мм. Средний показатель преломления цемента $N_{cp} \approx 1,520–1,525 \pm 0,001$.

В ИК-спектре поглощения цементной массы активированного силикатного кирпича (рис. 5, кривая 2) установлен ряд максимумов кварца и Са-гидросиликатов сложного состава.

Анализ полученных спектрально-оптических характеристик не позволяет однозначно идентифицировать принадлежность цементной массы к определенной минеральной фазе. Судя по данным кристаллооптического анализа в ее составе, вероятно, присутствует несколько фаз промежуточного состава, близких к окенит-гиролитовому ряду гидросиликатов кальция в сочетании с карбонатом кальция.

Судя по ИК-спектрам поглощения можно считать, что основу цементной массы во всех изученных образцах силикатного кирпича составляет неравномерно окристаллизованная смесь гидросиликатов кальция, близкая по составу к β -Ca₂[SiO₄] \cdot H₂O (гиллебрандит) в сочетании с гиролитом (4CaO \cdot 6SiO₂ \cdot 2(OH) \cdot H₂O) и окенитом (3CaO \cdot SiO₂ \cdot 2H₂O) и ксонолитом (CaO \cdot SiO₂ \cdot 1/3H₂O).

Кристаллооптические константы цементной связующей массы с $N_{arp}=1,518–1,522\pm 0,003$ позволяют предположить ее принадлежность к смеси фаз: Z-Ассарсона (CaO \cdot 2SiO₂ \cdot 3H₂O) с $N_{arp}=1,520–1,530\pm 0,001$, гиролита (4CaO \cdot 6SiO₂ \cdot 2(OH) \cdot H₂O) с $N_{arp}=1,523\pm 0,001$ и окенита (3CaO \cdot SiO₂ \cdot 2H₂O) с $N_{arp}=1,514–1,535\pm 0,001$.

Выводы

Таким образом, полученные результаты физико-химических исследования свидетельствуют о возможности образования гидросиликатов кальция в известково-кремнеземистой смеси без применения какой-либо тепловой обработки. А это дает возможность

для создания новой технологии без применения гидротермальной обработки, которая приведет к экономии энергоресурсов и металлоемкости.

Список литературы

1. Борщевский А. А., Ильин А. С. Механическое оборудование для производства строительных материалов и изделий. – М.: Высшая школа, 1987. – 366 с.
2. Редькина Н. И., Ходаков Г. С. Эффект сверхтекучести водных растворов в поровых капиллярах при обычных температурах// Российский химический журнал. – № 3. – 2002. – С. 39–50.
3. Крот О. Ю. Дослідження впливу механоактивації матеріалів на основі силікатів у барабанно-валковій машині на процес мінералоутворення. // Науковий вісник будівництва. - Харків: ХДТУБА. –2008. – Вип. 46. – С. 140–153
4. Химия цементов. Под ред. Х. Ф. У. Тейлора. М., Стройиздат, 1969. С. 501.
5. Горшков В. С., Тимашев В. В., Савельев В. Г. Методы физико- химического анализа вяжущих веществ. М., Высшая школа, 1981. С. 335.
6. JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved. 1996.
7. Ларионова З. М., Виноградов Б. Н. Петрография цементов и бетонов. – М.: Стройиздат, 1974. – 347 с.
8. Инсли Г., Фрешетт В. Д. Микроскопия керамики и цементов. – М.: Госстройиздат, 1960. – 235 с.
9. Винчелл А. Н., Винчелл Г. Оптические свойства искусственных минералов. – М.: Мир, 1967. – 506 с.
10. Рыскин Я. И. Строение и ИК спектры кислых силикатов // Известия АН СССР, серия Неорг. мат. – 1971. – Т.7. – № 3. – С. 375–390
11. Торопов Н. А., Никогосян Х. С., Бойкова А. И. Об образовании α -гидрата двухкальциевого силиката // ДАН СССР. – 1960. – Т. 135. – № 4. – С. 98–100
12. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. – Л-д: Наука, 1972. – 448 с.
13. Баженов Н. М., Кольцов А. И., Кирпичникова Н. П., Рыскин Я. И., Ставицкая Г. П., Бойкова А. И., Торопов Н. А. ИК спектры поглощения, протонный магнитный резонанс и строение двухкальциевых силикатов α - и β -гидратов // Изв. АН СССР, серия Неорг. мат. – 1964. – Т. 1. – № 3. – С. 409–416.

PHYSICAL AND CHEMICAL RESEARCH SILICATE BRICKS OBTAINED BY AUTOCLAVING AND ENERGY-SAVING TECHNOLOGY

V. I. VINNICHENKO, D-r Sci. Tech, Pf.
N. Ju. VITSENKO, graduate student

The article carried the physical and chemical studies by differential thermal, X-ray diffraction, infrared spectroscopy, and crystal optical analysis of samples of sand-lime brick factory, produced by traditional technology, and the sample obtained in the laboratory without the use of thermal treatment.

Поступила в редакцию 16.04 2011 г.