

Министерство образования и науки Украины  
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
«Харьковский политехнический институт»

Г. Н. Шабанова, С. А. Киселева,  
А. Н. Корогодская, Е. В. Христинч, В. Н. Шумейко,  
О. А. Гамова

**РЕСУРСО- И ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ  
ПЕСЧАНО-СИЛИКАТНЫХ ИЗДЕЛИЙ**

*Монография*

ХАРЬКОВ  
НТУ «ХПИ»  
2018

УДК 666.965.2  
ББК 35.41  
Р 43

**Рецензенты:**

*А. А. Плугин*, доктор технических наук, профессор (УкрГУЖТ).  
*В. И. Винниченко*, доктор технических наук, профессор (ХНУСА).

Публикуется по решению Ученого совета НТУ «ХПИ», протокол № 4 от 4.05.2018 г.

Р 43 Ресурсо- и энергосберегающая технология песчано-силикатных изделий: монография / Г. Н. Шабанова, С. А. Киселева, А. Н. Корогодская и др. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2018. – 185 с. (на русском языке)  
ISBN

Разработана кристаллохимическая концепция направленного формирования высоких физико-механических свойств материала силикатного кирпича при энергосберегающем режиме гидротермальной обработки. Сформирована и уточнена термодинамическая база данных, необходимых для исследования системы  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ . Установлены закономерности влияния активных тонкодисперсных добавок на процессы фазообразования при гидротермальной обработке известково-песчаных смесей, а также механизм действия электролитов на процесс гидратации извести. Исследованы кинетические особенности процессов фазообразования в системе  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  в присутствии комплексной добавки.

Предназначено для научных сотрудников, аспирантов и студентов, специализирующихся в области тугоплавких неметаллических и силикатных материалов.

Авторские права защищены.

УДК 666.965.2

ISBN

© Г. Н. Шабанова, С. А. Киселева,  
А. Н. Корогодская, Е. В. Христинич,  
В. Н. Шумейко, О. А. Гамова, 2018  
© НТУ «ХПИ», 2018

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в Украине наблюдается бурное развитие строительства, что вызвало стремительно растущий спрос на стеновые материалы, в том числе и силикатные материалы автоклавного твердения.

С каждым годом все большую актуальность приобретает проблема энергосбережения, что связано с ограниченностью запасов собственных энергоносителей, ростом цен на экспортные энергоносители и низкой эффективностью использования современных технологий, по сравнению с развитыми странами. В развитых странах уровень переработки промышленных отходов достигает 70 – 80 %, в то время как в Украине не превышает 12 – 15 %, в связи с чем все более актуальной становится проблема утилизации твердых промышленных отходов, занимающих огромные площади под отвалы и негативно влияющих на природные ландшафты и экологические условия.

Промышленность строительных материалов относится к энерго- и ресурсоемким отраслям: так, расход топлива на производство извести составляет порядка 11 % от общих расходов топлива в строительном комплексе. Уменьшить затраты на производство строительных материалов возможно путем использования отходов промышленности, что позволит сэкономить природное сырье и снизить экологическую нагрузку в регионах накопления отходов.

Несмотря на высокие качественные и технико-экономические показатели, снижение себестоимости силикатных изделий автоклавного твердения остается актуальной задачей, решение которой связа-

но с заменой основных компонентов сырьевой смеси отходами промышленного производства и снижением энергозатрат при гидротермальной обработке изделий.

В процессе производства силикатного кирпича используется известково-песчаная смесь, которая увлажняется водой, формуется путем прессования и подвергается гидротермальной обработке в автоклаве. Наиболее дорогостоящим компонентом сырьевой смеси для производства силикатных изделий является известь, а наиболее энергоемким процессом – набор давления и выдержка изделий под давлением в автоклаве.

Технико-эффективным решением представляется замена извести на более дешевые материалы – отходы промышленности, и разработка технологии, которая позволит уменьшить давление и время автоклавной обработки, что приведет к снижению энергозатрат при производстве силикатных стеновых материалов.

# Глава 1

## **ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКЕ ИЗВЕСТКОВО-ПЕСЧАНЫХ СМЕСЕЙ**

В настоящее время в Украине наблюдается бурное развитие строительства, что вызвало стремительно растущий спрос на стеновые материалы, в том числе и силикатные материалы автоклавного твердения.

С каждым годом все большую актуальность приобретает проблема энергосбережения – запасы энергоносителей ограничены, энергетические ресурсы имеют высокую стоимость, а производство оказывает негативное влияние на окружающую среду, что приводит к выводу о необходимости разработки энерго- и ресурсосберегающих технологий строительных материалов. Во всем мире давно ведется поиск путей уменьшения энергопотребления за счет его рационального использования. В Украине проблема энергосбережения стоит особенно остро, так как запасы собственных энергоносителей незначительны, цены на экспортируемые источники энергии непрерывно растут, а эффективность использования энергоресурсов в стране очень низка по сравнению с развитыми странами. В 1994 г. в Украине принят закон «Об энергосбережении», направленный на поддержку и внедрение энергосберегающих технологий [1]. Не менее остро во всем мире стоит проблема утилизации отходов промышленного производства. Так, согласно «Региональной стратегии охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов в странах – членах Европейской экономической комиссии ООН на период до 2000 года», принятой ООН в 1988 г., накопление отходов, токсичных и опасных химических веществ относится к числу наиболее критических проблем, вызывающих беспокойство [2]. На территории Украины в результате деятельности 500 промышленных предприятий накоплено около 25 млрд. т твердых отходов, негативно влияющих на природные ландшафты и экологические условия, отходы занимают около 150 тыс. га плодородных земель и ухудшают среду обитания человека [3]. Значительная часть этих площадей занята отвалами предприятий черной металлургии: доменными, мартеновскими, ферромарганцевыми шлаками – побочными продуктами

при выплавке чугуна из железных руд. Выход шлаков составляет от 0,4 до 0,65 т на 1 т чугуна. Например, в Донецкой области, на территории которой имеется семь металлургических комбинатов и заводов, ежегодно при полном освоении мощностей образуется более 14 млн. т шлаков доменного и сталеплавильного производства, что составляет почти 50 % этих отходов, образующихся в Украине, в результате в отвалах заскладировано свыше 30 млн. т металлургических шлаков. Общие объемы ежегодного накопления твердых промышленно-бытовых отходов в Украине превышают суммарные показатели стран Западной Европы с населением около 400 млн. чел. в 3,0 – 3,5 раза. В развитых индустриальных странах мира уровень использования промышленных отходов достигает 70 – 80 %, тогда как в Украине и ближнем зарубежье он не превышает 12 – 15 %. Таким образом, проблемы повышения эффективности использования крупнотоннажных вторичных ресурсов, а также предотвращение их образования, все заметнее смещают приоритеты и в национальной экологической и экономической политике Украины. Основным элементом в разрабатываемых стратегиях рационального использования природных ресурсов является минимизация отходов на основе их утилизации и рециркуляции, внедрения энерго- и материалосберегающих промышленных процессов [3, 4]. Прогресс в строительстве невозможен без создания новых эффективных строительных материалов с использованием техногенных отходов промышленности. Промышленность строительных материалов – одна из энерго- и ресурсоемких отраслей. Доля сырья в себестоимости продукции промышленности строительных материалов достигает 50 % и более. В общем объеме потребляемого топлива в строительном комплексе расходы на производство извести составляют 10,7 %, затраты топлива на единицу продукции – 299,9 кг условного топлива на тонну.

Снижение затрат на производство строительных материалов связано с широким вовлечением отходов других отраслей промышленности, что позволяет достичь существенной экономии природного сырья и улучшить экологическую обстановку в регионах накопления техногенных отходов. Установлено, что использование промышленных отходов, многие из которых по своему составу и свойствам близки к природному сырью, позволяет покрыть до 40 % потребности строительства в сырьевых ресурсах, на 10 – 30 % снизить за-

траты на изготовление строительных материалов, по сравнению с их производством из природного сырья.

Возможность использования разнообразного сырья, в том числе и отходов производства, обеспечивают более низкую себестоимость автоклавных материалов по сравнению с другими, аналогичными по свойствам. По данным Госкомстата в Украине выпускают силикатный кирпич 43 предприятия, причем, процентная доля силикатного кирпича составляет 34,6 % от общего производства кирпича. Одно из направлений модернизации производства связано с постоянным ростом цен на энерго-ресурсы, что обязывает промышленников сокращать потребление электроэнергии [5].

Автоклавная технология является наименее топливо- и энергоемкой и обладает большими резервами увеличения объема производства. В процессе производства силикатного кирпича используется сырьевая смесь, состоящая из извести и песка, которая увлажняется водой, затем формуется прессованием и подвергается гидротермальной обработке в автоклаве. Наиболее дорогостоящим компонентом сырьевой смеси для производства автоклавных силикатных изделий является известь, а наиболее энергоемким процессом – подъем давления в автоклаве и выдержка изделий под давлением. Несмотря на высокие качественные показатели, снижение себестоимости силикатных изделий автоклавного твердения остается актуальной задачей. Решения этой задачи связаны с заменой основных компонентов сырьевой смеси отходами промышленного производства и снижением энергозатрат при гидротермальной обработке изделий.

## **1.1 Особенности технологии силикатного кирпича**

Силикатный кирпич относится к автоклавным силикатным изделиям, сырьем для которых по ДСТУ Б В.2.7–80–98 «Будівельні матеріали. Цегла і камені силікатні. ТУ» [6] служат «смеси из песка, и других заполнителей, извести и других вяжущих с применением добавок или без них и последующим твердением под действием пара в автоклаве». Силикатный кирпич получают прессованием под давлением от 15 до 25 МПа тщательно подготовленных смесей, состоящих из извести, песка и воды, с последующей обработкой сырца в автоклаве под давлением от 0,8 до 1,2 МПа в течение от 8 до 14 ч [7 – 8].

По прочности при сжатии различают силикатный кирпич следующих марок: 75, 100, 125, 150, 200 и 250. Кирпич марки 75 можно применять только в малоэтажном строительстве. Водопоглощение силикатного кирпича должно быть не менее 6 % и не более 14 % – для лицевого, 16 % – для рядового. Марка кирпича по морозостойкости в насыщенном водой состоянии должна быть не ниже F25 для лицевого кирпича и F15 для рядового кирпича, потеря прочности при сжатии при испытании на морозостойкость не должна превышать 25 % для рядовых изделий и 20 % для лицевых. Объемная масса силикатного кирпича – от 1750 до 1900 кг/м<sup>3</sup>, коэффициент теплопроводности 0,7 – 0,87 Вт/м·град. При производстве силикатного кирпича оптимальными считаются такие параметры гидротермальной обработки, которые обеспечивают заданные физико-механические характеристики кирпича при возможно коротких циклах запаривания. В настоящее время на заводах по производству силикатного кирпича применяются автоклавы диаметром 2 м, длиной 19 м и 21 м с рабочим давлением 0,8 и 1,2 МПа. При изготовлении полнотелого кирпича общие энергетические затраты составляют 18139 МДж при давлении в автоклаве 0,8 МПа.

Впервые гидротермальный метод синтеза материалов был применен в середине XIX века К.Д. Хрущевым, а также Добре и Сенармоном во Франции, Раулендом в США и Михаэлисом в Германии. В 1880 г. Михаэлисом был получен патент на «способ изготовления искусственных известково-песчаных камней из массы, содержащей гидрат кальция, бария или стронция и песка или кремнеземсодержащих материалов посредством воздействия пара высокого давления при температуре 130 – 300 °С в подходящих для этого аппаратах». Однако практическое применение эта работа нашла только через 14 – 17 лет [7].

В России Глазенапп (1900 – 1902 гг.) изучал влияние режимов автоклавной обработки известково-песчаных смесей под давлением 0,5 – 1,0 МПа, в результате чего было установлено, что прочность известково-песчаных изделий определяется количеством образовавшихся гидросиликатов кальция, что, в свою очередь, зависит от суммарной площади поверхности соприкосновения песчинок с известью, от продолжительности воздействия и величины давления пара.



Первые заводы по производству силикатного кирпича в России стали строить в 1890 г., со временем их число росло, а технология совершенствовалась [9, 10].

Прообразом современного автоклава был созданный Д. Папеном в 1680 г. медицинский аппарат для стерилизации (она проводилась при высокой температуре, но без давления выше атмосферного), так называемый стерилизатор или сушильный шкаф. В 1795 г. французский кондитер Ф. Аппер изобрел способ сохранять съестные припасы. Он упаковывал продукты в специальную емкость и подвергал их кипению в обычной воде. Таким образом, получился первый автоклав для домашнего (бытового) применения. В 1879 г. француз Ш. Шамберлен создал уже настоящий автоклав, в котором создавалось нужное давление при повышении температурного режима. Изобретение получило распространение исключительно среди ученых-химиков и медиков, перед которыми остро стоял вопрос о стерилизации инструментов.

Прототипом современного автоклава, применяемого в химической технологии, является аппарат, созданный В.Н. Ипатьевым в 1904 г. В строительстве способ изготовления силикатного (известково-песчаного) кирпича в автоклаве изобретен в Германии в 1880 г. ученым В. Михаэлисом. В России автоклавные устройства для производства известково-песочных блоков, фибролита, облицовочных плит появились в 1930-х гг. До 1950-х гг. единственным видом силикатных автоклавных изделий были силикатный кирпич и небольшие камни из ячеистого силикатного бетона. Однако благодаря работам ученых впервые в мире было создано производство крупноразмерных силикатобетонных автоклавных изделий для сборного строительства. Возможность образования в автоклаве камневидного изделия была установлена в конце 19 века, но массовое производство силикатных изделий, деталей и конструкций, особенно типа бетонов, было впервые организовано в нашей стране. Технология их изготовления механизирована и в значительной мере автоматизирована, что обеспечивает получение более дешевой продукции по сравнению с цементными материалами и изделиями. Эффективные исследования в этом направлении выполнили П.И. Боженков, А.В. Волженский, П.П. Будников, Ю.М. Бутт и др. Было показано, что при автоклавной обработке образуются наиболее устойчивые низкоосновные гидросиликаты.

Автоклав (от лат. auto- и clavis – запор, задвижка) – герметичный аппарат, предназначенный для осуществления разнообразных процессов (обработки продукции, сырья, изделий и др.) при нагревании и под давлением, превышающим атмосферное. В зависимости от сферы применения и назначения автоклавы различаются по конструкции, оборудованию, емкости аппарата, созданию температурного режима. Производятся самые разнообразные модели автоклавов, однако по основным принципам функционирования они мало чем отличаются друг от друга.

*Принцип работы.* В автоклаве для повышения температуры и создания давления используется водная среда, которой заполняется межстенное пространство (водопаровая камера). После выбора технологического (рабочего) цикла в рабочей камере автоклава создается предварительный фракционированный с периодическим прогревом вакуум, т.е. происходит эффективное удаление воздуха и конденсата в рабочей камере. При нагревании водяной пар поступает в камеру, повышая в ней давление и температуру в соответствии с заданными параметрами, и начинается фаза стерилизации. Повышенное давление в автоклаве компенсирует температурное расширение продукта. Такие условия позволяют ускорить реакцию, а также увеличить выход продукта. По окончании выдержки в камере автоклава сбрасывается давление и начинается этап вакуумной пульсирующей сушки изделий, а оставшаяся влага мгновенно испаряется при высокой температуре и отрицательном давлении.

В зависимости от характера работы автоклавы снабжаются внутренними, наружными или выносными теплообменниками, механическими, электромагнитными либо пневматическими перемещающими устройствами, различными приборами для контроля режима температуры, давления, уровня жидкости и регулирования параметров. В промышленности используют автоклавы с водяным (вода в системе циркулирует при помощи насоса) и воздушным (охлаждение происходит при помощи струи холодного потока воздуха) охлаждением.

Управление циклом стерилизации, а также отображение параметров цикла осуществляется с помощью интерактивного электронного сенсорного экрана, расположенного на лицевой панели автоклава. С помощью расположенных на панели элементов управления

оператор осуществляет выбор цикла, настройку параметров, а также имеет возможность переводить автоклав в режим ожидания.

*Конструкция автоклава.* Современные промышленные автоклавы являются сложными высокотехнологичными аппаратами, обладающими большой производительностью. По конструкции автоклавы бывают вертикальные, горизонтальные, вращающиеся, качающиеся и колонные. Автоклав имеет вид сосуда (камеры, цилиндра), который на время работы закрывается специально подогнанными сферичными крышками, обеспечивающими его полную герметичность, т.к. в нём происходит нагрев продукта под давлением до высоких температур.

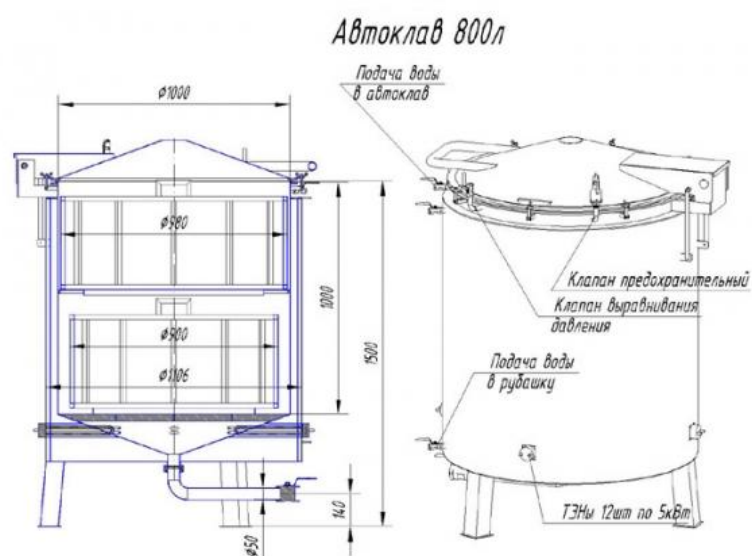


Рис 1.1 – Вертикальный автоклав



Рис. 1.2 – Горизонтальный автоклав

В вертикальных автоклавах (характеризуются компактной конструкцией) водная среда нагревается в основном при помощи специальных трубчатых электрических нагревателей (тэнов), расположенных внутри нижней части камеры автоклава (рис. 1.1). Такие автоклавы получили широкое распространение для использования в лабораторных условиях. В горизонтальных автоклавах (рис. 1.2) чаще используется газовый обогрев, который характеризуется минимальным временем нагрева и большей гибкостью эксплуатации. Такие автоклавы применяются, как правило, в промышленности для обработки композитных материалов. Это лучший вариант классического автоклава, так как имеет простой монтаж, занимает небольшую площадь и не требует системы диатермического обогрева. Кроме этого, расходы на процесс термической обработки изделия у такого автоклава значительно ниже, чем при использовании электрического автоклава. Существуют модели горизонтального автоклава и со спиральным теплообменником, которые являются примером энергосберегающих технологий. Спиральный теплообменник позволяет работать с любым изделием, однако его стоимость значительно выше газового, кроме этого, он имеет и длительный срок окупаемости. Автоклав имеет вид герметичного сосуда со съемной крышкой, которая прикреплена к корпусу при помощи уплотнительной прокладки и шпилек. Снаружи крышки монтируется запорный кран с многослойным фильтром.

Автоклавы изготавливают из высококачественных сталей, алюминия и других металлов, которые нередко покрывают химически стойкими материалами (эмалью, фторопластами). Корпус конструируют методом сваривания или склепывания звеньев с выпуклыми днищами. В корпусе делают специальные отверстия (крышки), через которые удобно загружать материалы. Пар подается к перфорированной трубе через штуцер, а конденсат удаляется через спускной клапан. В электрических автоклавах система подачи нагретого пара отделена от рабочей камеры. Пар подается в камеру через патрубок от котелка, снабженного электронагревательным элементом с регулятором степени нагрева. Чтобы избежать больших тепловых потерь, внешние поверхности автоклава покрыты тепловой изоляцией, что способствует интенсификации технологического процесса.

Конструкция и основные параметры промышленного автоклава разнообразны: емкость от нескольких десятков кубических санти-

метров до кубометров; предназначены для работы под давлением до 150 МПа (1500 кгс/см<sup>2</sup>) при температуре до 500 °С. Как правило, современные промышленные автоклавы в диаметре составляют от 1,2 м до 7,6 м, в длину – от 1,9 м до 40 м. При проведении в автоклаве физико-химических процессов используются давления до 300 МПа и температуры до нескольких тысяч градусов.

*Применение автоклавов.* Производство строительных материалов, в частности силикатных, базируется на гидротермальном синтезе гидросиликатов кальция, который осуществляется в реакторе-автоклаве в среде насыщенного водяного пара с давлением 0,8 – 3 МПа и температурой 175 – 200 °С. В данном производстве большой объем работ составляет процесс получения извести для сырьевой смеси. В технологический процесс производства извести входят следующие операции: добыча известкового камня в карьерах, дробление и сортировка его по фракциям, обжиг в шахтных вращающихся и других печах, дробление или помол комовой извести (получение негашеной извести). Получение сырьевой смеси осуществляется двумя способами: барабанным и силосным, которые отличаются друг от друга приготовлением известково-песчаной смеси (рис. 1.3, 1.4).

В наши дни почти все элементы зданий и сооружений (панели, плиты перекрытий, элементы лестниц и др.) могут быть изготовлены из армированного силикатного бетона, который по своим свойствам почти не уступает железобетонным, а благодаря применению местных сырьевых материалов и промышленных отходов обходится на 15 – 20 % дешевле, чем аналогичные железобетонные элементы на портландцементе. На современных автоклавных установках изготавливают газобетон и пенобетон. Их широко применяют в строительстве коммерческих и жилых зданий разного назначения и этажности. Газобетон и пенобетон могут быть применены как для несущей конструкции, так и для межкомнатных перегородок, и в качестве перемычек. Автоклавный метод изготовления газобетона и пенобетона является основным, так как в автоклаве создаются оптимальные условия для твердения смеси, а использование управляемого автоклавного процесса позволяет получить газобетон и пенобетон с заданными техническими характеристиками.

Так же изготавливают ячеистый бетон, силикатные блоки и панели, облицовочные, теплоизоляционные материалы и другие изделия.

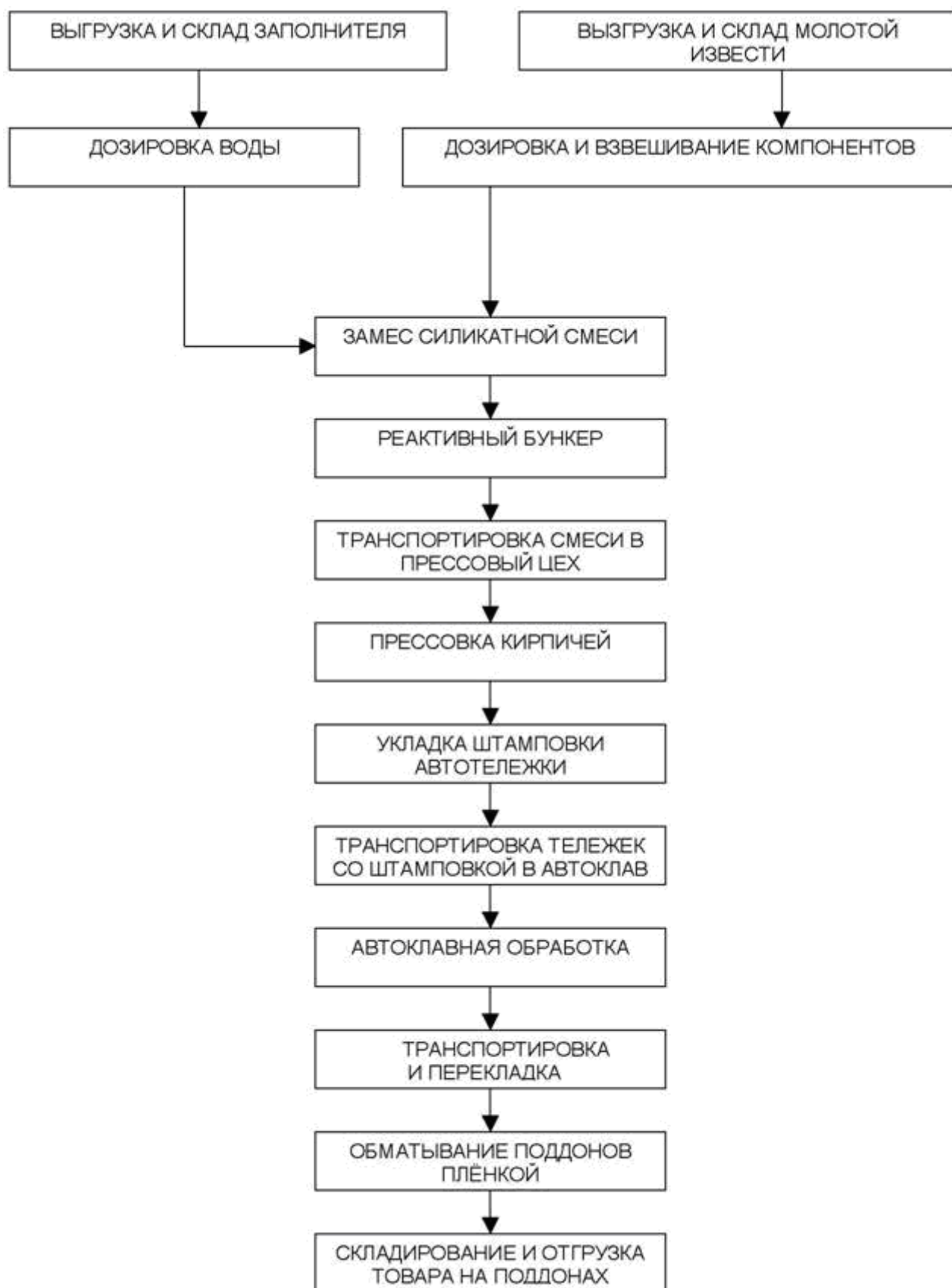


Рис. 1.3 – Технологическая схема производства силикатных кирпичей

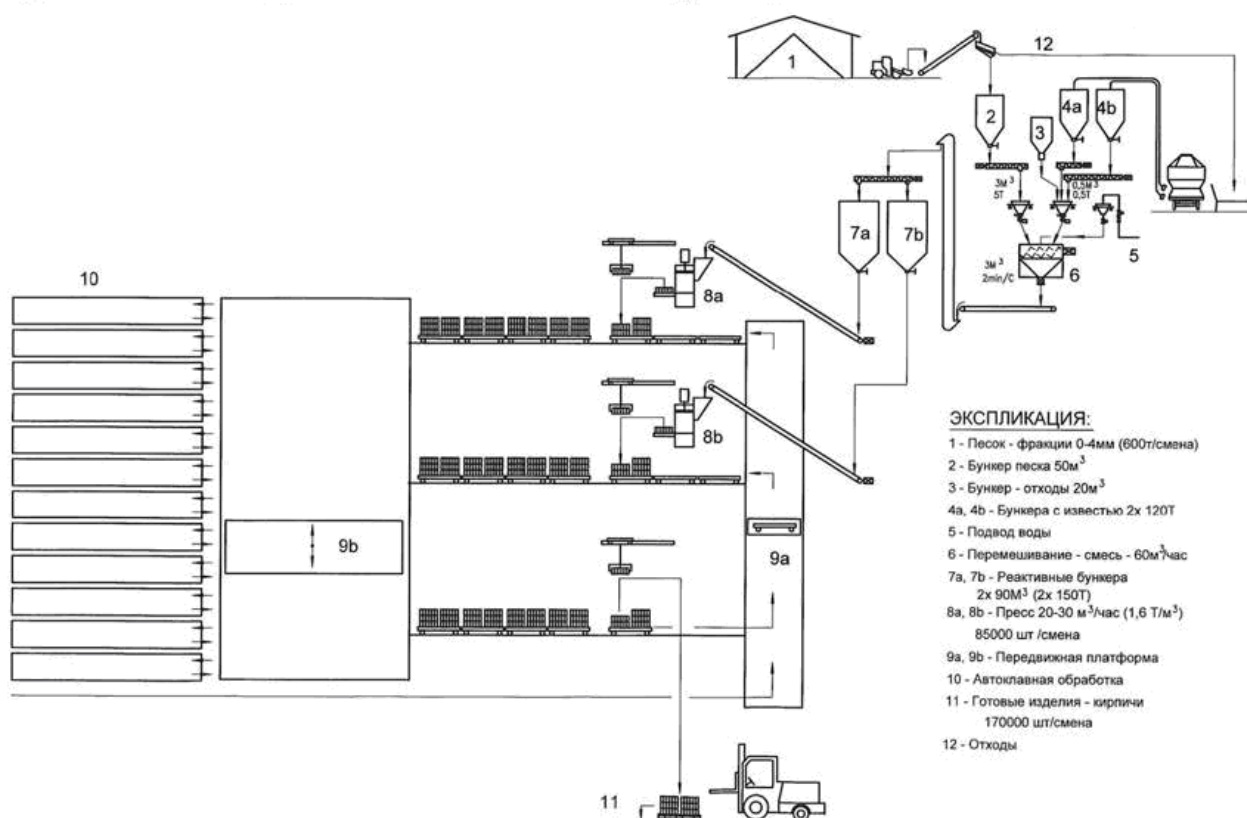


Рис.1.4 – Схема производства силикатных кирпичей

Согласно исследованиям С.А. Кржеминского [11], режим автоклавной обработки изделий (запаривания) разделяют на пять этапов.

Первый этап начинается с момента впуска пара до установления в автоклаве температуры 100 °С. Пар интенсивно отдает теплоту, которая идет на нагрев стенок автоклава, вагонеток и автоклавируемых изделий. На этом этапе в результате значительных температурных перепадов между средой и поверхностью изделий возникают термические напряжения, которые при резком нагреве могут вызывать образование трещин в изделиях.

Второй этап начинается с момента подъема давления в автоклаве и продолжается до достижения его максимальных значений. Повышение давления ускоряет процесс теплообмена и приводит к сокращению температурных перепадов до 3 – 5 °С.

Третий этап – выдержка изделий при постоянном давлении и температуре. Продолжительность изотермической выдержки зависит от требований к качеству изделий и от давления, причем, она уменьшается с повышением последнего.

Четвертый этап характеризуется снижением давления в автоклаве. Значительные перепады давлений и температуры, возникаю-

щие при резком снижении давления в автоклаве, могут вызвать бурное парообразование и появление трещин в изделиях.

Пятый этап – это период охлаждения изделий со 100 °С до 18 – 20 °С. В течение этого периода, как и предыдущего, важно не допустить чрезмерных температурных перепадов и образования трещин в изделиях.

Режим запаривания изделий подбирается с учетом особенностей сырьевых материалов. Оптимальные значения температуры находятся обычно в диапазоне от 174 до 200 °С, давления от 0,8 до 1,5 МПа. В зависимости от режима запаривания изменяется количество, состав и структура гидросиликатов и других новообразований, что сказывается на свойствах изделий. В частности, при чрезмерном увеличении длительности автоклавной обработки растут размеры кристаллов новообразований, и снижается прочность изделий [11].

Интенсификация твердения и улучшение основных свойств автоклавных изделий достигаются применением высокодисперсных сырьевых материалов. При изготовлении высокопрочных известково-песчаных изделий негашеную известь размалывают с песком до удельной поверхности 3000 – 5000 см<sup>2</sup>/г и используют как вяжущее.

В качестве основного вяжущего компонента для силикатного кирпича рекомендуется быстрогасящаяся известь с суммарным содержанием активных оксидов кальция и магния (активностью) более 70 %. Возможно применение известьсодержащих вяжущих, получаемых совместным помолом негашеной извести и гранулированного шлака или активных минеральных добавок и белитового (нефелинового) шлама. Содержание извести в сырьевой смеси может колебаться от 7 % до 10 % в перерасчете на активную СаО.

При производстве силикатного кирпича наиболее желательно использовать кварцевые пески с размером зерна от 0,2 до 2 мм, имеющие минимальное количество пустот. Допускается содержание глинистых примесей не более 10 %.

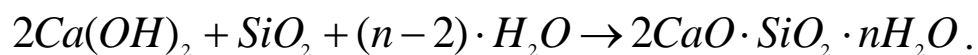
При тепловлажностной обработке известково-песчаных смесей происходит химическое взаимодействие между гидроксидом кальция, кремнеземом и водой, при котором образуются труднорастворимые продукты реакции – гидросиликаты кальция. Состав новообразований зависит от соотношения концентраций СаО и SiO<sub>2</sub> в жидкой фазе. В случае, когда концентрация СаО меньше концентрации



$\text{SiO}_2$ , процесс может протекать с образованием низкоосновных гидросиликатов кальция по схеме [8]:



В противном случае вероятно образование гидросиликатов кальция повышенной основности:



Прочность готовым изделиям придают цементирующие вещества в виде частично закристаллизованного и карбонизированного гидроксида кальция, а также низкоосновные гидросиликаты кальция, такие, как  $\text{CSH}(B)$ , тоберморит  $\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_5$ , ксонотлит  $\text{C}_6\text{S}_6\text{H}$ ,  $\text{C}_2\text{SH}(A)$ , а при активном кремнеземистом компоненте и гиролит  $\text{C}_4\text{S}_6\text{H}_5$  [12 – 16].

## 1.2. Система $\text{CaO} - \text{H}_2\text{O}$

Свойства извести, ее взаимодействие с водой, свойства полученного гидрата исследованы многими авторами [17 – 19]. Известь – оксид кальция получают при термической диссоциации гидроксида, карбоната и других кальциевых соединений, при этом сохраняется внешняя форма кристаллов исходных соединений. Оксид кальция имеет кристаллическую решетку, состоящую из гранецентрированных кубов с параметром  $a = 0,48(\times 10\text{нм})$ . Температура образования оксида кальция оказывает большое влияние на реакционную способность извести, на теплоту ее растворения. Различия в реакционной способности обусловлены размерами кристаллитов извести, их удельной поверхностью, которые в свою очередь связаны с температурой обжига. Способность к растворению, гидратации и химическим реакциям значительно уменьшается при увеличении температуры обжига, что связано с тем, что с ростом температуры кристаллы увеличиваются в размере, срастаются, образуя плотную структуру [20 – 21].

Гашение извести представляет собой достаточно сложный процесс, в котором можно выделить несколько стадий. Сначала проис-

ходит впитывание воды, сопровождающееся уплотнением исходного порошка, при этом процессе образуется промежуточное соединение типа оксигидрата –  $CaO \cdot 2H_2O$ . Затем плотная гомогенная масса начинает превращаться в «бурлящий» порошкообразный продукт, при этом выделяется большое количество тепла, масса разогревается, выделяется пар, происходит самопроизвольное разложение оксигидрата согласно уравнению [22]:



Кристаллиты  $Ca(OH)_2$  имеют гексагональную форму, симметрично заряжены двумя диполями с перекрещивающимися осями (квадруполь), происходит взаимное притяжение разноименно заряженных участков отдельных кристаллитов (рис. 1.5), что приводит к образованию хлопьев – пушонки [15].

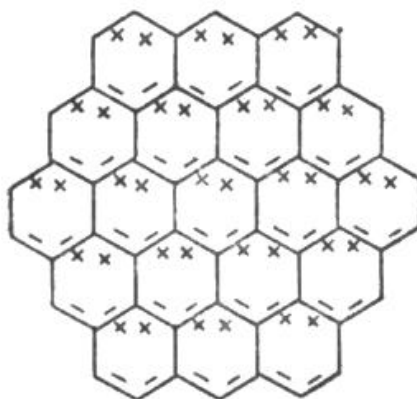


Рис. 1.5 – Схема взаимного притяжения отдельных кристаллов  $Ca(OH)_2$

Известно, что гашеная известь обладает коллоидными свойствами, суспензия извести содержит положительно заряженные мицеллы, представляющие собой кристаллиты  $Ca(OH)_2$ , окруженные молекулами воды [15]. Гидраты могут существовать только при температурах ниже  $100^\circ C$ .

Переход оксида кальция в гидроксид сопровождается уменьшением удельного веса и диспергированием твердых частиц в результате интенсивного парообразования, что приводит к увеличению объема извести почти в 2 раза.

Значительное влияние на скорость гидратации извести оказывает размер кристаллов извести – с ростом размера частиц скорость

гашения значительно возрастает. Повышение температуры при гашении значительно увеличивает скорость реакции между известью и водой: в температурном интервале от 0 °С до 100 °С повышение температуры на каждые 10 °С увеличивает скорость гашения в 2 раза [17, 21 – 22].

Ускорить процесс гашения извести можно с помощью различных добавок, вводимых в воду, на рис. 1.6 приводятся данные теплоты гидратации извести при добавлении различных солей однопроцентной концентрации.



Рис. 1.6 – Изменение теплоты гидратации извести в зависимости от неорганических добавок

Хлористые соли ( $NaCl$ ,  $CaCl_2$ ) увеличивают скорость гашения, что объясняется образованием комплексных солей, также ускоряет процесс гашения добавка  $NaOH$  [15, 21]. В целом, добавки, дающие при взаимодействии с известью соединения с растворимостью, превышающей растворимость гидроксида кальция, ускоряют гашение; дающие соединения с меньшей растворимостью – замедляют, так как выпадают на поверхности частиц гидроксида кальция и затрудняют доступ к ним (например, соли фосфорной, серной и угольной кислот).

Таким образом, введение в воду для гашения извести малых количеств различных неорганических добавок, дает возможность регулировать скорость гашения извести.

### 1.3. Система CaO – SiO<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O

Системе  $CaO - SiO_2 - H_2O$  посвящено множество работ [13 – 15, 23 – 34], в которых приведены результаты исследований фазового состава продуктов взаимодействия исходных компонентов, как в нормальных, так и в гидротермальных условиях, причем установлено, что прочность изделиям придают гидросиликаты кальция.

Известно много гидросиликатов кальция как природных, так и искусственного происхождения, значительная часть которых получена в гидротермальных или обычных условиях. Некоторые гидросиликаты кальция технически важны, так как образуются в процессе твердения различных вяжущих: известково-песчаных, известково-шлаковых, портландцемента и др.

В природе встречаются такие минералы гидросиликатов кальция, как окенит, гиrolит (рейерит), централласит (трускоттит), ксонотлит, крестморит (риверсайдит), гиллебрандит, фошагит, афвиллит, пломбиерит.

Флинт и Уэльс [28], изучая систему  $CaO - SiO_2 - H_2O$ , предположили, что гидросиликаты кальция являются солями ортокремневой кислоты:  $Ca(H_3SiO_4)_2$ ,  $CaH_2SiO_4$ ,  $Ca_3(HSiO_4)_2$  и  $Ca_2SiO_4aq$ . Однако, в работах Н.В. Белова, Х.С. Мамедова [35] и Дж. Бернала [36] доказано, что в основе структуры гидросиликатов кальция лежат не обычные кремнекислородные тетраэдры  $[SiO_4]^{4-}$  (исключением является только афвиллит), а более сложные кремнекислородные группировки типа  $[Si_6O_{17}]^{10-}$ ,  $[Si_{12}O_{31}]^{14-}$ ,  $[Si_6O_{15}]^{6-}$ . Все они являются представителями гидратированных волластонитов.

По данным Н.В. Белова и Х.С. Мамедова в волластоните резко выделены структурные единицы – блоки, построенные из одной колонки кальциевых октаэдров и двух колонок кальциевых призм. Вдоль них тянутся две, не связанные между собой, цепочки кремнекислородных тетраэдров  $[Si_3O_9]^{6-}$ . В структуре ксонотлита [37] решетка состоит из непрерывной стенки, параллельной (001), сложенной из полиэдров  $[CaO_6]$ , 1/3 часть входящих в формулу полиэдров имеет форму октаэдров, а 2/3 – форму тригональных призм. Стенки с обеих сторон связаны ксонотлитовыми лентами, имеющими в своем составе радикал  $[Si_6O_{17}]^{10-}$ , что обеспечивает волокнистую или пластинчатую структуру гидросиликатов, синтезируемых при гидротермальной обработке, что придает прочность готовым изделиям [38].

### 1.3.1. Фазы в системе $CaO - SiO_2 - H_2O$

Рассмотрим свойства индивидуальных фаз системы  $CaO - SiO_2 - H_2O$ , образование которых возможно в гидротермальных условиях (приложение А) [22, 38].

*Окени́т* ( $CS_2H_2$ ), *некой́т* ( $C_3S_6H_7$  или  $C_3S_6H_8$ ), *трускоттит* ( $CS_2H_{0,67}$ ) – являются природными минералами, не воспроизводимыми в лабораторных условиях. Образцы представлены белыми спутано-волоконистыми массами, соотношение  $C/S = 0,5$ . Окени́т и некой́т близки по формуле к  $CS_2H_2$  и сходны между собой по свойствам, при нагревании до  $800\text{ }^\circ\text{C}$  переходят в  $\beta$ - $CS$ . Элементарная ячейка включает четыре молекулы цеолитной воды, может быть выражена для окени́та формулой  $3[Ca_3Si_6O_{15} \cdot 2H_2O \cdot 4H_2O]$ , для некой́та  $[Ca_3Si_6O_{15} \cdot 2H_2O \cdot 4H_2O]$  [22]. Трускоттит имеет состав  $CS_2H_{0,5}$ , цеолитной воды не содержит, состав элементарной ячейки –  $4[Ca_3Si_6O_{15} \cdot 2H_2O]$ . По данным [15] Незе и др. сообщили, что ими обнаружен некой́т в продуктах гидротермальной обработки песка и портландцемента, однако их идентификация не является достаточно достоверной.

*Ги́ролит* ( $C_2S_3H_2$ ) – встречается в природе, синтетически получен в условиях насыщенного водяного пара при температуре  $170\text{ }^\circ\text{C}$ , из геля и стекла ( $C/S = 0,5 - 0,66$ ) в температурном интервале  $150 - 400\text{ }^\circ\text{C}$ , из смеси извести с аморфным кремнеземом при температурах  $120 - 140\text{ }^\circ\text{C}$ .

Ю.М. Бутт синтезировал ги́ролит на основе смеси извести и водной кремниевой кислоты при  $175\text{ }^\circ\text{C}$  и  $V/T = 17$  за 10 суток, при  $V/T = 5$  за 20 суток. По данным авторов [34], при взаимодействии извести с кремнеземом образование ги́ролита ускоряется с ростом температуры, причем, образуются промежуточные фазы  $CSH(B)$  и  $Z$ -фаза.

По данным Х.С. Мамедова и Н.В. Белова, структурная формула ги́ролита –  $24[Ca_4Si_6O_{15}(OH)4H_2O]$ . Дегидратация протекает в две стадии: первая – до  $450\text{ }^\circ\text{C}$  сопровождается выделением кристаллизационной воды ( $9 \pm 0,2\%$  или  $3/4$  от общего количества воды) без существенного изменения структуры. На второй стадии теряется осталь-

ная вода при  $500 - 850 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $3 \pm 0,3 \%$  воды) и происходит превращение гиролита в  $\alpha\text{-CaSiO}_3$ .

*Z-фаза Ассарсона* ( $\text{CS}_2\text{H}_2$ ) – обнаружена Ассарсоном, по составу и структуре схожа с гиролитом, но дает другую рентгенограмму. Обнаружена при гидротермальной обработке смеси извести с аморфным кремнеземом при  $140 - 240 \text{ }^\circ\text{C}$ , устойчива в диапазоне  $130 - 150 \text{ }^\circ\text{C}$ , по сравнению с гиролитом более гидратирована. При нагревании теряет половину воды при  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  и остальную (в две стадии) в интервале температур  $100 - 900 \text{ }^\circ\text{C}$ .

*Тоберморитовая группа* – гидросиликаты кальция тоберморитовой группы являются основными соединениями, составляющими микроструктуру технического камня (известково-песчаные изделия, цементные бетоны и др.). Все эти гидросиликаты одноосновные, исключением является сам тоберморит, в котором соотношение  $C/S$  составляет  $4/5$  или  $5/6$ .

Известны редко встречающиеся природные минералы этой группы: пломбиерит,  $\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_5$  – тоберморит, риверсайдит, гелеобразный природный минерал  $\text{C}_{0,8}\text{SH}_2$ , в которых соотношение  $C/S$  составляет около  $0,8$ . При  $C/S = 1,5$  и выше ( $1,5 - 1,75$ ) образуются тоберморит с параметрами кристаллической решетки  $1,26 \text{ нм}$ , тоберморит с межплоскостным параметром  $1,0 \text{ нм}$ ,  $\text{C}_2\text{SH}_2$  и гель  $\text{CSH}$ .

$\text{CSH}(B)$  – искусственный гидросиликат кальция состава  $\text{C}_{0,8-1,5}\text{SH}_{0,5-2,5}$ , имеющий волокнистое строение, впервые получен Х.Ф. Тейлором.  $\text{CSH}(B)$  сходен со слоистыми минералами набухающих глин, то есть может обратимо отдавать определенное количество воды, заключенной между слоями решетки, причем, расстояние между слоями изменяется. Установлены три стадии дегидратации  $\text{CSH}(B)$ , при которых теряется  $2,5$ ;  $1$  и  $0,5$  моля воды на  $1$  моль  $\text{SiO}_2$ ; при этом, расстояние между слоями соответственно равно  $1,4 \pm 0,04$ ;  $1,04 \pm 0,04$  и  $0,93 \pm 0,03 \text{ нм}$ . Содержание воды в  $\text{CSH}(B)$  не связано с его основностью, а полностью зависит от условий его гидратации.

По Тейлору основность гидросиликатов кальция серии  $\text{CSH}(B)$  меняется в интервале  $1,0 - 1,5$  [32], по Калоусеку – от  $0,8$  до  $1,5$  [14]. Калоусек установил, что для  $\text{CSH}(B)$  существует четыре индивидуальные фазы разного состава:  $\text{C}_4\text{S}_5\text{aq}$ ,  $\text{CSaq}$ ,  $\text{C}_5\text{S}_4\text{aq}$ ,  $\text{C}_4\text{S}_3\text{aq}$ . Рентгенограммы этих фаз неотличимы, однако, под электронным микроскопом обнаружено различное строение кристаллов. В основном, эти фазы можно различить методом дифференциально-термического

анализа.  $C_4S_3aq$  дает экзотермический эффект при 800 °С,  $C_5S_4aq$  – при 860 °С,  $CSaq$  и  $C_4S_5aq$  – при 830 °С, но эффект  $CSaq$  в два раза сильнее эффекта  $C_4S_5aq$  [14, 32].

$C_2SH_2$  ( $CSH(II)$ ,  $C_2SH(II)$ ,  $CSH(II)$ ) – синтетический гидросиликат кальция волокнистой структуры, рентгенографически неотличим от  $CSH(B)$ , тепловые эффекты на термограмме отсутствуют, при прокаливании при 900 °С переходит в  $\beta$ - $C_2S$ . В чистом виде  $C_2SH_2$  можно синтезировать при комнатной температуре взаимодействием кремнегеля с пересыщенным раствором извести, так же может быть получен обработкой  $\beta$ - $C_2S$  паром при 100 °С. Присутствует в известково-кремнеземистых изделиях автоклавного твердения.

*Тоберморит*  $C_5S_6H_5$  (*тоберморит* 1,13 нм) – имеет кристаллическую структуру, состоящую из пакета слоев, при толщине каждого слоя 1,13 нм. Вероятная структурная формула тоберморита  $Ca_{10}[Si_{12}O_{31}](OH)_6 \cdot 8H_2O$  [39], подобна структуре ксонотлита, ее можно получить из последней в результате определенного смещения и конденсации кремнекислородных ксонотлитовых цепочек. Согласно гипотезе Тейлора и Хависона, часть кремнекислородных групп может замещаться ионами  $Ca^{2+}$ , что приводит к изменению основности тоберморита. Наиболее совершенная структура возможна при минимальной величине  $C/S$ , замена максимально допустимого числа кремнекислородных групп кальцием дает соединение с  $C/S = 1,75$ , что соответствует составу гидросиликата  $C_2SH_2$ .

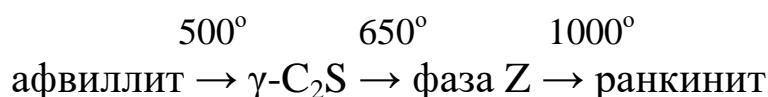
Согласно [40], общей структурной особенностью природных тоберморитов ( $d \cdot 10^{-10} = 11,0$  м) является наличие бесконечных слоев кальциевых полиэдров, параллельных  $(001)$  с тетраэдрическими цепочками волластонитового типа, тянущихся вдоль оси  $b$  с обеих сторон этих слоев. Композитные слои сложены вдоль оси  $c$  и соединяются сдвоенными цепочками тетраэдров идеального состава  $[Si_6O_{15}(OH)_2]$  или  $[Si_6O_{16}(OH)]$ . Синтетически тоберморит можно получить в среде насыщенного пара под давлением из смеси извести и кремнезема при температуре 170 – 180 °С, полученный продукт метастабилен и склонен к переходу в ксонотлит [15].

Идентифицировать гидросиликаты кальция, образующиеся при гидротермальной обработке известково-песчаных смесей, достаточно сложно, в силу их малой кристалличности, поэтому для идентификации с большой степенью достоверности применяют комплекс методов физико-химического анализа: рентгенофазового, метод инфра-

красной спектроскопии, дифференциальный термический анализ, метод динамического взвешивания.

*Ксонотлит*  $C_6S_6H$  – известен как природный минерал [41 – 42], в лабораторных условиях впервые синтезирован Нагаи. Структурная формула –  $Ca_6[Si_6O_{17}](OH)_2$ , имеет вид длинных тонких иголок или волокон. Ксонотлит может быть синтезирован из стехиометрической смеси извести и кварца при 150 – 400 °С, в качестве промежуточных фаз возникают  $C_2SH_2$ ,  $CSH(B)$ , тоберморит. С повышением температуры образование ксонотлита ускоряется. При нагревании до температуры 750 °С его структура не изменяется, при 750 – 800 °С образуется  $\beta$ -волластонит.

*Афвиллит*  $C_3S_2H_3$  – низкотемпературный гидросиликат кальция, встречается в природе в виде белых или бесцветных призматических кристаллов. Структура афвиллита окончательно не выяснена, согласно работам [43 – 44], она выражается формулой  $Ca_3[SiO_3OH]_2 \cdot 2H_2O$ . При нагревании афвиллита происходят превращения по схеме [45]:



Синтезировать афвиллит можно из стехиометрической смеси кремнегеля и извести за 15 – 100 сут. при 140 – 160 °С [46].

*$\alpha$ -гидрат двухкальцевого силиката*  $C_2SH(A)$  – искусственный гидросиликат кальция, образуется при автоклавной обработке при 100 – 200 °С портландцемента, известково-кремнеземистых смесей. Возможная структурная формула  $Ca_2(OH)[SiO_3OH]$ , основность меняется в пределах  $C_{1,8-2,4}SH_{1-1,25}$ , кристаллы имеют форму призматических пластинок.

*Гиллебрандит*  $C_2SH(B)$  – встречается в природе в виде радиально-волокнистых масс белого цвета, синтезирован и изучен многими исследователями. Может иметь переменный состав в пределах  $C_{1,75-2,4}SH_{1,1-1,5}$ , элементарная ячейка состоит из чередующихся слоев ксонотлита и портландита, структурная формула по данным [47] –  $Ca_{12}[Si_6O_{17}](OH)_4 \cdot 12Ca(OH)_2$ . Может быть получен при гидротермальной обработке из известково-кремнеземистых смесей и соответствующих гелей, а так же из  $\beta$ - $C_2S$  при температурах 150 – 250 °С. Первичными продуктами при образовании гиллебрандита являются  $C_2SH(A)$  и  $C_2SH_2$ .



$C_2SH(C)$  – искусственный гидросиликат кальция, кристаллы в виде мелких гранул. Образуется при автоклавной обработке из  $\beta$ - $C_2S$ ,  $\gamma$ - $C_2S$  или известково-кремнеземистых смесей при температуре 130 – 160 °С.

На рис. 1.7 приведены сводные данные гидросиликатов кальция, полученные на основании работ Дж. Бернала, П.П. Будникова, Ю.М. Бутта, Л.Н. Рашковича, Г. Калоусека, Х.Ф. Тейлора, Е. Флинта, Н.А. Торопова, Г. Ассарсона и др. [38]. На характер образующихся гидросиликатов кальция в значительной мере влияют: соотношение количеств исходных твердых веществ и воды, природа исходного кремнеземистого компонента (кремнегель, кварц), использование в реакции силикатов кальция ( $C_2S$ ,  $\beta$ - $C_2S$ ). Так, исследования Г. Калоусека показали, что на фазовый состав продуктов реакции значительное влияние оказывают вид кремнезема и метод смешения компонентов.

Через 1 – 2 ч гидротермальной обработки в образцах с кремнегелем возникает  $C_2SH_2$ , а в образцах с кварцем –  $C_2SH(A)$ . Затем, в порядке уменьшения основности, образуются гидросиликаты серии  $CSH(B)$ , которые затем переходят в тоберморит.

В образцах с кремнегелем наблюдалось более медленное образование тоберморита, что Калоусек объяснил стабилизирующим влиянием на  $CSH(B)$  более высокой концентрации  $SiO_2$  в растворе. При температурах 175 – 200 °С в образцах с кварцем ( $C/S = 1,8 – 2,4$ ) получены  $C_2SH(A)$  с примесью  $C_2SH(B)$ ; в образцах с кремнегелем основным продуктом реакции был  $C_2SH(B)$ .

Исследования Ю.М. Бутта показали, что при температурах ниже 200 °С стабильным является  $C_2SH(A)$ , а  $C_2SH(B)$  возникает в интервале температур 150 – 250 °С только в случае использования активного кремнезема.

В производственных условиях при получении известково-песчаных кремнеземистых материалов химические процессы протекают не до конца и равновесное состояние не достигается, поэтому состав новообразований колеблется в широких пределах и включает

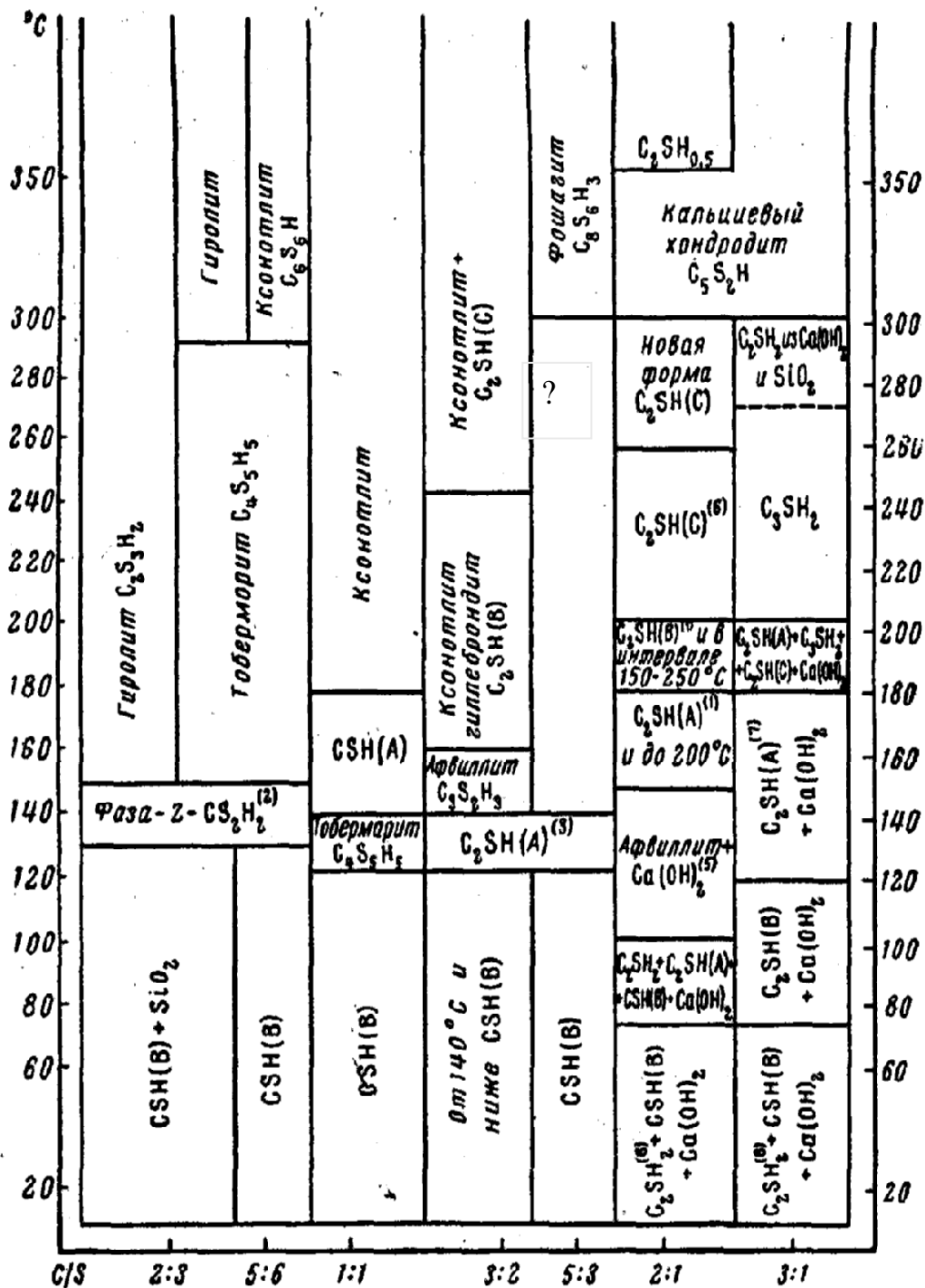


Рис. 1.7 – Сводные данные об условиях образования и равновесного существования стабильных соединений системы  $CaO - SiO_2 - H_2O$  [38]

переходные формы [9]. Конечный состав новообразований определяет технические свойства изделий. Мелкокристаллизующиеся низкоосновные гидросиликаты кальция типа  $CSH(B)$ , имеющие волокнистое строение, придают изделиям прочность на сжатие, гидросиликаты игольчатого типа (ксонотлит) – на изгиб [15, 38, 48].

### **1.3.2. Механизм взаимодействия компонентов в системе $CaO - SiO_2 - H_2O$**

Механизму взаимодействия компонентов в системе  $CaO - SiO_2 - H_2O$  посвящено множество работ. Существует две точки зрения на вопросы образования гидратных соединений: 1 – гидратные соединения образуются в растворе в результате их меньшей растворимости по сравнению с безводными соединениями; 2 – происходит прямое взаимодействие минерала с водой в твердой фазе по топахимическому механизму [49].

Кристаллизационная теория Ле Шателье объясняет процессы твердения вяжущих материалов растворением исходного вещества с образованием в системе пересыщенных растворов и последующей кристаллизацией из них гидратных соединений, срастанием и переплетением новообразований, прочность же кристаллической структуры зависит от взаимного сцепления кристаллов и их адгезии [49].

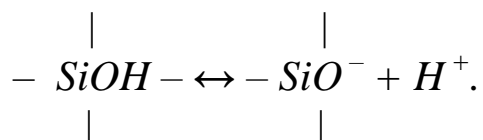
Химическое взаимодействие извести с кремнеземом и водой в системе осложнено коллоидными явлениями, так как в коллоидном состоянии могут быть как исходные компоненты, так и продукты реакции: легко образующиеся золь и гель кремниевой кислоты метастабильно существуют длительное время; известь при низких температурах проявляет коллоидные свойства – так называемые схватывание и твердение; гидросиликаты кальция часто представлены желатинообразным веществом, их частицы могут удерживать большое количество воды за счет адсорбционных сил, что приводит к образованию коллоидной структуры. Устойчивость коллоидной системы определяется наличием электролитов и рН среды [50, 51].

Теория В. Михаэлиса объясняет процесс твердения, как результат выделения коллоидной студенистой массы, твердеющей за счет потери воды, вследствие внешнего высыхания, или как результат «внутреннего отсасывания», вызываемого гидратацией непрореагировавших частиц [49].

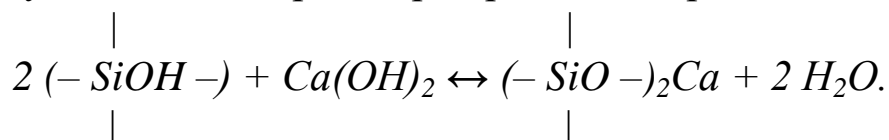
Теория А.А. Байкова объединила представления кристаллизационной и коллоидной теорий: вслед за растворением происходит коллоидизация за счет топахимических реакций. Он выделил три важнейших стадии процесса твердения: подготовительную, начинающуюся с химической реакции между вяжущим и водой, приводящую к образованию новых соединений и включающую растворе-

ние гидратов вплоть до насыщения раствора; стадию коллоидации – топохимического процесса образования гидрата коллоидных размеров; стадию кристаллизации, проходящей через растворение мелких частиц и возникновение кристаллического сростка.

Согласно хемосорбционной теории С. Гринберга [52, 53], механизм взаимодействия между известью, кремнеземом и водой заключается в том, что поверхность частиц кремнегеля, состоящая из групп  $SiOH$ , диссоциирует в воде по схеме:



В результате чего в растворе происходит реакция:



Диссоциация кремнезема меньше диссоциации  $Ca(OH)_2$ , в результате ионы кальция связываются на поверхности кремнезема и тетраэдры  $[SiO_4]^{4-}$  переходят в структуру  $CSH(B)$ . Одновременно, за счет гидролиза связей  $Si - O - Si$  образуются новые группы  $[SiOH]^{3+}$  и реакция продолжается, процесс протекает при  $pH = 12$ . Роль хемосорбции уменьшается с ростом температуры, что связано со снижением резкого различия растворимостей кремнезема и извести. При температурах выше  $100\text{ }^\circ\text{C}$  растворимость кремнезема возрастает, достигая растворимости извести, и даже превышает ее, что делает хемосорбцию невозможной.

По теории А.В. Волженского [54], образование гидросиликатов кальция происходит в водном растворе. Кремнезем в водной среде гидратируется и переходит в раствор в виде  $H_2SiO_3$ . Ионы кальция  $Ca^{2+}$  сразу образуют с кремниевой кислотой гидросиликаты, выпадающие первоначально в виде коллоидных осадков на поверхности песчинок в виде окаймления по контуру. Из этого должно следовать, что известь растворяется лучше  $SiO_2$  и гидросиликаты возникают на поверхности песчинок, однако это не согласуется с данными о растворимости  $Ca(OH)_2$  и кремнезема в воде при повышенных температурах, поэтому нельзя делать вывод о возникновении гидросиликатов на поверхности песчинок. Теория протекания реакций в растворе со-

гласуется с тем, что образуются хорошо закристаллизовавшиеся промежуточные фазы, переходящие при дальнейшей обработке в другие, так же хорошо закристаллизованные гидросиликаты кальция. Такая перекристаллизация может идти только через раствор, кроме этого, самообразование кристаллов невозможно объяснить с точки зрения теории хемосорбции.

И.А. Хинт [16] предполагал наличие твердофазной реакции, так как при тесном контакте между частицами исходных компонентов взаимодействие не может идти за счет растворения извести, потому что растворимость ее мала. Учитывая высокую химическую устойчивость и инертность песка, вероятно, что  $SiO_2$  реагирует в твердой фазе. И.А. Хинт предполагает, что молекулы  $SiO_2$  и  $CaO$  взаимно диффундируют друг в друга, что связано с тем, что компоненты окружены полярными молекулами воды. Опыты, проведенные Е.Ф. Жаровым и др. [22], также подтверждают возможность твердофазовых процессов взаимодействия компонентов, однако Ю.М. Бутт и Л.Н. Рашкович, А.В. Волженский на основании проведенных исследований отрицают роль твердофазного механизма реакций, протекающих при гидротермальной обработке известково-кремнеземистых изделий [15]. По их мнению, можно считать доказанным, что при температурах выше  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  реакция протекает путем растворения компонентов в жидкой фазе и последующего химического взаимодействия в растворе [55]. Выпадающие из раствора новообразования высокодисперсны и, следовательно, склонны к образованию коллоидной структуры.

П.А. Ребиндер разработал теорию твердения цемента с позиций физико-химической механики, рассматривая процессы схватывания и твердения, как развивающуюся во времени совокупность процессов гидратации, образования тиксотропных коагуляционных структур и создания на их основе кристаллизационной структуры гидратных новообразований кристаллизацией «через раствор». Ребиндер объясняет упрочнение структуры развитием кристаллизационных контактов: прочность структуры увеличивается при образовании контактов срастания кристаллических фаз, причем необходимым условием чего является обязательное обрастание контактов достаточно толстым слоем новообразований [49, 56]. Е.Е. Сегалова показала, что обрастание кристаллов приводит к увеличению прочности и в то же время к развитию внутренних напряжений, обусловленных ростом кристал-

лических контактов, в результате чего прочность структуры зависит от вклада каждого из этих факторов [57].

Теория электрогетерогенных взаимодействий при твердении вяжущих А.Н. Плугина [58, 59] основана на представлениях об активных центрах на поверхности структурообразующих элементов – кристаллогидратных и гелевых частиц и образование между ними электрогетерогенных контактов (ЭГК). По теории гетерокоагуляции [60], в случае противоположно заряженных частиц нет сил, препятствующих их притяжению, однако в условиях гидратации не происходит полного сближения частиц: это обусловлено тем, что в поле потенциалобразующего иона (ПОИ) остается молекула воды, удерживаемая огромной (для одной молекулы) силой взаимодействия ее противоположных полюсов с ПОИ  $Ca^{2+}$  и  $OH^-$ , поэтому элементарные ЭГК между потенциалопределяющими ионами в обычном портландцементном камне осуществляются через один монослой воды между частицами (рис. 1.8 – 1) [58, 59, 61].

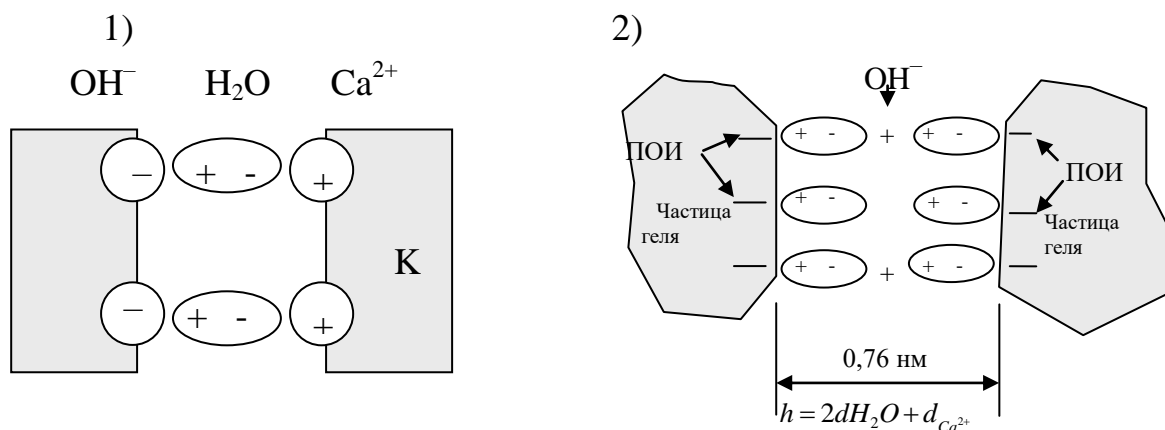


Рис.1.8 – Схема образования элементарных контактов: 1 – электрогетерогенных между ПОИ с молекулой воды между ними (К – кристаллогидратные частицы); 2 – электрогомогенных, между одноименно заряженными структурными элементами с одним общим слоем гидратированных противоионов при незначительном содержании воды.

В условиях высокой концентрации электролита или при незначительном содержании воды в дисперсной системе возникает концентрационная коагуляция, при которой возможно образование элементарных электрогомогенных контактов (ЭГомК) с одним общим слоем гидратированных противоионов (ПРИ), (рис. 1.8 – 2). Таким образом, основными носителями прочности цементного камня явля-

ются, с одной стороны, элементарные гетерогенные контакты ЭГК с одной молекулой воды между потенциалопределяющими ионами и, с другой стороны, элементарные электрогомогенные контакты ЭГомК с одним слоем гидратированных противоионов.

По сведениям авторов [62], при взаимодействии тоберморитоподобных составов с варьлируемым содержанием алюминия с раствором  $Ca(OH)_2$  при температурах 190 – 310 °С продукты реакции содержат тоберморит, ксонотлит и их смесь, стабильность тоберморита возрастает с ростом содержания алюминия и снижением температуры. На первой стадии образуется слабозакристаллизованный  $CSH$ -гель имеющий высокую согласованность плоскостей, параллельных  $av$ , и малую – плоскостей, параллельных  $c$ , на второй стадии неупорядоченность базальных плоскостей слоев геля  $CSH$  устраняется ростом кристаллов тоберморита и ксонотлита вдоль  $(001)$ .

По сведениям [63], гель  $C-S-H$  представляет собой комплекс гидросиликатов кальция, состоящих из кластеров наноразмеров. Представление о его структуре было получено на основе предположения Тейлора о том, что реальный  $C-S-H$  является несовершенным слоистым гибридом двух аналогов природных минералов тоберморита  $14\text{Å}$  [ $Ca_5Si_6O_{16}(OH)_2 \cdot 7H_2O$ ] и дженнита [ $Ca_9(Si_6O_{18})(OH)_6 \cdot 8H_2O$ ], эта модель дополнена представлением Ричардсона, что структура  $C-S-H$  основана на модели тоберморит –  $Ca(OH)_2$ .

Согласно исследованиям В.В. Тимашева [49] установлено, что большей прочностью обладают кристаллы низкоосновных гидросиликатов кальция. Кристаллы же высокоосновных гидросиликатов кальция  $C_6S_3H$ ,  $C_5S_2H$ ,  $C_2SH$  и  $C_3SH$  имеют примерно в 2 раза меньшую прочность при растяжении, чем кристаллы низкоосновных соединений.

Наибольшей прочностью при сжатии, по данным Бутта, обладает  $CSH(B)$ , при изгибе – ксонотлит, при карбонизации гидросиликатов кальция углекислотой воздуха, прочность образцов из  $CSH(B)$  падает, у остальных гидросиликатов возрастает. Известково-песчаные изделия могут быть цементированы  $CSH(B)$ , тоберморитом, ксонотлитом и  $C_2SH(A)$  [64, 65].

#### 1.4. Влияние дисперсности кремнезема на характер взаимодействия извести и кварца при автоклавной обработке

Основным сырьем в производстве силикатного кирпича являются известь и кремнезем песка. Нарастание прочности известково-песчаных изделий автоклавного твердения в основном обеспечивают процессы образования гидросиликатов кальция и, в незначительной степени, процессы кристаллизации и карбонизации гидроксида кальция в тех случаях, когда в готовых изделиях содержится свободный гидроксид кальция, не связавшийся в гидросиликаты при автоклавной обработке.

Количество извести, не связанной при гидротермальной обработке, значительно зависит от природы применяемого кремнеземистого компонента, а также от степени его дисперсности. Например, в случае использования немолотого песка количество несвязанной извести может составлять до 50 масс. %.

Повышение дисперсности кварцевого песка интенсифицирует процессы образования гидросиликатов кальция. Очень тонкий помол кварца увеличивает его растворимость, что связано с увеличением его удельной поверхности [51]. С увеличением дисперсности кварца его растворимость приближается к растворимости аморфного кремнезема (кварц, измельченный до  $S_{уд} = 50 \cdot M^2 / 2$  приближается по растворимости к кремнегелю), что ускоряет процессы образования низкоосновных гидросиликатов кальция, причем одновременно ускоряется и взаимодействие кварца с известью. При постоянном времени гидротермальной обработки количество новообразований непрерывно растет по мере увеличения дисперсности песка.

Согласно данным Ходакова и Ребиндера, механическое воздействие на кварц приводит к необратимым пластическим деформациям, что вызывает аморфизацию кристаллических зерен. По данным исследователей [22], толщина аморфного слоя может достигать 20 – 100 мкм.

Изменение дисперсности исходных компонентов оказывает влияние и на характер кристаллизации новообразований [57]. Наиболее прочный сросток должен возникать при оптимальном соотношении дисперсности, так как от дисперсности зависит кинетика раство-



рения, а, следовательно, и кинетика изменения пресыщения жидкой фазы, определяющая структуру и прочность возникающего сростка.

Согласно В.П. Некрасову [15], для создания прочности необходимы не только тонкие фракции песка, но и определенная микрогранулометрия – наличие частиц разных размеров; это обеспечивает наибольшую прочность изделия при наименьшем расходе вяжущего.

### **1.5. Добавки, интенсифицирующие процесс автоклавной обработки известково-песчаных смесей**

Уменьшить время и температуру гидротермальной обработки силикатных изделий возможно, вводя в состав сырьевой смеси различные активные тонкодисперсные добавки, а также растворы электролитов [66 – 72].

Анализ литературы показал, что введение в состав сырьевой смеси различного рода тонкодисперсных добавок, в том числе и промышленных отходов, может ускорить процессы кристаллизации гидросиликатов кальция и сократить режим автоклавной обработки. Это позволило бы уменьшить стоимость готовой продукции, снизить энергозатраты при производстве силикатного кирпича, а также улучшить экологическую обстановку [73 – 75]. Большое влияние на кинетику твердения оказывает как количество добавок, так и их фазовый состав [76 – 78].

Применяемые добавки можно разделить на группы, каждая из которых оказывает различное воздействие на процессы твердения.

К первой группе относятся добавки – кристаллические затравки, например молотый бой силикатного кирпича (вводятся в количестве до 3 масс. %). В его состав входят зерна песка, связанные между собой образовавшимся в ходе автоклавной обработки цементирующим веществом, в котором содержатся гидросиликаты кальция в кристаллическом виде, а также не прореагировавшая при запаривании известь и некоторое количество карбоната кальция. Содержание песка в молотом бое составляет около 80 – 85 масс. %, а цементирующего вещества 15 – 20 масс. %. Таким образом, молотый бой кирпича можно рассматривать как комплексную добавку, которая, с одной стороны, ускоряет процесс образования гидросиликатов кальция и увеличивает общее количество цементирующего вещества при авто-

клавном твердении, а с другой стороны, ускоряет процесс кристаллизации появляющихся при автоклавном твердении новообразований. Однако, наиболее эффективны кристаллические затравки при данной температуре обработки лишь в течение определенного периода времени, зависящего от вида сырья, особенностей технологического процесса и ряда других факторов.

Ко второй группе добавок относятся активные тонкодисперсные добавки, неспособные к самостоятельному твердению. К ним можно отнести добавки, активные как при обычной температуре, так и при автоклавном твердении, в том числе искусственные (например, кремнеземистые отходы).

К третьей группе добавок относятся активные тонкодисперсные добавки, способные к самостоятельному твердению, которое ускоряется при взаимодействии этих добавок с известью. К ним можно отнести, например, доменные гранулированные и отвальные шлаки, пыль цементнообжиговых печей [79]. Такие добавки могут частично или полностью заменять известь, являющуюся наиболее дорогим компонентом (до 40 % стоимости) в составе сырьевой смеси.

Доменные шлаки образуются в результате взаимодействия пустой породы с флюсом и золой кокса в процессе доменного производства и представляют собой силикатные и алюмосиликатные расплавы. Преобладающими оксидами в составе шлаков являются  $CaO$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  (90 – 95 масс. %); в меньшем количестве присутствуют  $MgO$ ,  $FeO$ ,  $CaS$ ,  $FeS$ . Сходство состава шлаков с составом портландцемента придает шлакам, при соответствующих условиях, вяжущие свойства. Наиболее характерными минералами доменных шлаков являются ортосиликаты (оливины), метасиликаты (пироксены), алюмосиликаты, геленито-мелилитовая группа и сульфиды. По скорости охлаждения доменные шлаки делятся на медленноохлажденные (отвальный) и быстроохлажденные (гранулированный). Медленноохлажденные основные шлаки превращаются в массу с преобладающей кристаллической структурой, в силу чего обладают слабыми гидравлическими свойствами. В обычных условиях из всех кристаллических составляющих этих шлаков способность к твердению проявляет только  $\beta-2CaO \cdot SiO_2$ .

Грануляция предотвращает кристаллизацию гидравлически неактивных составляющих (геленита,  $CaO \cdot SiO_2$ ) и переход  $\beta-2CaO \cdot SiO_2$  в неактивную форму  $\gamma-2CaO \cdot SiO_2$ . В процессе грануля-

ции шлак приобретает стекловидную структуру и находится в метастабильном состоянии, гранулированные основные шлаки способны взаимодействовать с водой и медленно затвердевать. Процесс твердения гранулированных шлаков обусловлен большим запасом внутренней химической энергии в стекловидной составляющей шлаков, наличием самостоятельно твердеющего  $2CaO \cdot SiO_2$  и активных  $SiO_2$  и  $Al_2O_3$  [80]. Гидравлические свойства в большей степени выражены у гранулированных шлаков, чем у медленноохлажденных.

Тонкомолотый доменный шлак при взаимодействии с водой медленно растворяется, а на его поверхности образуется защитная пленка, не содержащая ионов  $Ca^{2+}$  и препятствующая протеканию химической реакции. Однако реакция продолжается, если уровень  $pH$  достаточно высокий. Поэтому добавка к шлаку извести позволяет создать достаточное  $pH$  и активировать взаимодействие шлака с водой. Для ускорения твердения шлаков кроме извести добавляют гипс, хлорид кальция [81].

Повышают активность шлаков помол и автоклавная обработка; при помоле происходит увеличение химически активной поверхности материала, в результате чего высвобождается часть внутренней энергии вещества, которая реализуется в химических и физических превращениях [82].

Кроме добавок, интенсифицирующих процесс автоклавного твердения, можно вводить уплотняющие добавки, заполняющие пустоты между зернами песка, например, молотый известняк (в количестве 10 – 15 масс. %) или карбонатные добавки, такие, как дефека́т – отход сахарного производства [83].

Ускорить процесс образования гидросиликатов кальция и таким образом сократить режим автоклавной обработки можно, если использовать для затворения сырьевой смеси растворы различных электролитов [32, 84 – 86]. В качестве добавок можно использовать хорошо растворимые в воде соединения, малое количество которых (до 0,5 масс. %), находясь в растворе, ускоряет реакцию взаимодействия извести с кремнеземом при автоклавном твердении (например,  $NaOH$ ,  $KOH$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $K_2SO_4$ ,  $MgSO_4$ ,  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $NaCl$ ,  $KCl$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $K_2CO_3$ ,  $(NH_4)_2CO_3$ ,  $Na_2SiO_3$  и др.). Добавки-электролиты находятся в растворе в виде ионов, изменяют структуру и активность воды [87 – 88].

Действие добавок-ускорителей можно рассматривать как двухстадийное взаимодействие: взаимодействие добавки с водой и взаимодействие водных растворов солей с минералами вяжущего сырьевой смеси, а также их влияние на процессы гидратации и структурообразования. Согласно В.Б. Ратинова, Т.Л. Розенберга [84], по механизму действия различают следующую классификацию добавок-электролитов:

- добавки, изменяющие растворимость вяжущего и не вступающие с ним в химические реакции;
- добавки, вступающие в реакцию с образованием малорастворимого или малодиссоциирующего соединения;
- добавки, создающие готовые центры кристаллизации.

Добавки-электролиты ускоряют процессы образования гидросиликатов кальция, но практически не влияют на повышение прочности изделий, поэтому, наиболее эффективно их можно использовать для снижения сроков автоклавной обработки. Повышенные дозировки таких добавок могут вызвать отрицательные явления, например, появление высолов.

Основные закономерности процесса обработки известково-песчаных изделий насыщенным паром под давлением заключаются в следующем:

1. Для протекания реакций образования гидросиликатов необходимо присутствие в изделии жидкой воды, которая вводится в массу при формовании изделий и в дальнейшем накапливается в их порах за счет конденсации пара.

2. Гидроксид кальция диссоциирует в воде, находящейся в порах изделия по уравнению  $Ca(OH)_2 \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2OH^- + Q$ . Гидроксильные ионы  $OH^-$ , в первую очередь, реагируют с кремнеземом песка и другими кислыми соединениями, гидратируя их и обеспечивая дальнейшее быстрое взаимодействие с ионами  $Ca^{2+}$ . Чем выше концентрация гидроксильных ионов в растворе, тем интенсивнее протекает реакция образования гидросиликатов кальция. Однако в силикатном кирпиче это ограничено невысокой растворимостью извести в воде, кроме того, растворимость извести падает с ростом температуры, так как взаимодействие ее с водой является экзотермическим процессом.

3. Прочность цементирующих веществ и, следовательно, всего изделия зависит от степени их дегидратации, что объясняется образованием части цементирующего вещества в коллоидном виде.

Добиться интенсификации реакций образования гидросиликатов кальция можно добавлением к известково-песчаной массе хорошо растворимых соединений, обеспечивающих более высокую концентрацию ионов  $OH^-$  в воде [55]. Такими соединениями в первую очередь могут быть растворы гидроксидов щелочных металлов ( $MeOH$ ) при возможном их сочетании с катионом  $Al^{3+}$ , на конечный результат оказывает влияние концентрация  $MeOH$ , ионный радиус щелочного металла, температура формирования  $CSH$  – фаз, причем,  $MeOH$  встраивается между слоями  $CSH$  – фаз, нейтрализуя, в основном, группы  $SiOH$  [89].

Углекислые соли щелочных металлов повышают концентрацию гидроксильных ионов в растворе за счет гидролиза (как соли сильного основания и слабой кислоты). Кроме того, при реакции образуется малорастворимый карбонат кальция, связывающий ионы  $Ca^{2+}$  и гидроксид щелочного металла, увеличивающий концентрацию  $OH^-$  групп. Введение сульфатов всегда приводит к образованию малорастворимого, по сравнению с гидроксидом кальция, сульфата кальция, который частично выпадает в осадок. Это, в свою очередь, приводит к быстрому накоплению ионов  $OH^-$ . Помимо этого, введение в сырьевую смесь растворов солей магния, бария, алюминия приводит к образованию их гидроксидов, которые под воздействием пара взаимодействуют с кремнеземом, что может являться дополнительным источником центров кристаллизации цементирующего вещества [67].

Интенсифицировать процесс автоклавной обработки силикатных изделий могут не только растворы соединений, повышающих концентрацию ионов  $OH^-$ , но и хлориды (например,  $NaCl$ ,  $MgCl_2$  и др.). Эти соли до некоторой степени повышают растворимость извести, что связано с образованием более растворимых, по сравнению с гидроксидом кальция, оксихлоридов кальция. Кроме того, хлориды солей ускоряют коагуляцию и выпадение из раствора коллоидных новообразований – гидросиликатов кальция, что также интенсифицирует процесс твердения известково-песчаных изделий.

Ускорить процессы образования гидросиликатов кальция можно не только за счет анионной составляющей. Так как при запаривании известково-песчаной массы образуются отрицательно заряжен-

ные мицеллы гидросиликатов кальция, то можно ускорить их коагуляцию путем введения катионов электролитов, причем, коагулирующее действие возрастает с ростом валентности катиона [72].

Анализ литературы показал, что в современных условиях особенно актуальны проблемы экономии энергоресурсов и проблемы утилизации техногенных отходов промышленного производства, причем, многие виды таких отходов могут использоваться в качестве ценного сырья при производстве строительных материалов.

Одними из материалов, широко применяющихся в промышленном и гражданском строительстве, являются известково-песчаные изделия автоклавного твердения, в том числе силикатный кирпич.

Исходными компонентами сырьевой смеси для изготовления силикатного кирпича являются известь, песок и вода, причем, наиболее дорогим материалом является известь, что связано с высокими энергозатратами при ее производстве. Сформованный из сырьевой смеси кирпич-сырец подвергается обработке в автоклаве при давлении 0,8 – 1,2 МПа в течение 8 – 12 ч, наиболее энергоемкими процессами при этом являются нагрев изделий до заданной температуры и выдержка изделий под давлением. В процессе гидротермальной обработки в сырьевой смеси протекает химическая реакция между известью, кремнеземом песка и водой, результатом которой является образование гидросиликатов кальция, причем, прочность изделий формируют низкоосновные гидросиликаты кальция пластинчатого (тоберморит  $C_5S_6H_5$ ,  $C_2SH(A)$ ) или волокнистого габитуса ( $CSH(B)$ , ксонотлит  $C_6S_6H$ ), обеспечивающие плотную упаковку кристаллов новообразований, несогласованность базальных плоскостей слоев которых нивелирует гель  $CSH$ .

Обеспечить приоритет и стабильность формирования указанных гидросиликатов кальция при энергосберегающем режиме гидротермальной обработки может введение активных минеральных добавок промышленных отходов, обеспечивающих формирование дополнительного количества новообразований и добавок-электролитов, с изоморфными кристаллической решетке гидросиликатов кальция анионными группировками разных типов ( $OH^-$ ,  $Cl^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ).

Разработку энерго- и ресурсосберегающей технологии силикатного кирпича следует направить на снижение параметров автоклавной обработки за счет введения в состав сырьевой смеси добавок промышленных отходов и растворов электролитов.

## Глава 2

# СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1. Характеристика сырьевых материалов

Для изготовления образцов силикатного кирпича в качестве основных компонентов сырьевой смеси использовались следующие материалы:

– воздушная негашеная комовая известь, производства ЖБК-3, г. Харьков, ДСТУ Б В.2.-7.-90-99 «Будівельні матеріали. Вапно будівельне. ТУ»;

– песок, с. Первухинка, Богодуховский район, Харьковская обл.

Для увлажнения сырьевой смеси использовалась водопроводная вода.

В качестве активных тонкодисперсных добавок были использованы твердые отходы промышленности:

– тонкодисперсный кремнеземистый отход производства мелющих тел для шаровых мельниц, г. Славянск, Донецкая обл. (объем отходов 5000 т/год);

– отход сахарного производства – дефекат, с. Первухинка, Богодуховский район, Харьковская обл.; объем отходов – 8300 т/год;

– гидроксид кальция – отход фармацевтического производства ГП «Завод Химреактивов» НПК «Институт Монокристаллов», г. Харьков;

– отвальный и гранулированный доменные шлаки Макеевского металлургического комбината, Донецкая обл.;

– цементная пыль-унос, осевшая в рукавных фильтрах после помола цемента марки 400 в цементных мельницах, ГП «Харьковский опытный цементный завод»;

– бой силикатного кирпича, ЖБК-3, г. Харьков.

Для приготовления растворов добавок-электролитов были использованы следующие химические реактивы:  $K_2CO_3$  (ГОСТ 4221-76),  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  (ГОСТ 3758-75),  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  (ГОСТ 3759-75),  $NaOH$  (ГОСТ 4328-77),  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  (ГОСТ 4523-77),  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  (ГОСТ 4209-77),  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  (ГОСТ 4108-72),  $CaCl_2$  (ГОСТ 450-77); из названных реактивов были приготовлены 2 % растворы.

Одним из основных компонентов сырьевой смеси для силикатного кирпича является известь. В данной работе применялась комовая известь-кипелка производства ЖБК-3 (г. Харьков), которая была исследована на содержание активной  $CaO$ , кроме того, определялись скорость и температура гашения извести, согласно ДСТУ Б В.2.7.-90-99.

Содержание активной  $CaO$  в извести (активность) определено титрованием раствором соляной кислоты с нормальностью  $1N$  по стандартной методике, ГОСТ 22688-77 [90]. Установленная активность извести составила 81,0 – 91,0 %, в зависимости от партии, температура гашения – 71 – 96 °С, скорость гашения – 2 – 4 мин, на основании чего сделан вывод, что известь относится к высокотемпературной быстрогасящейся.

Песок также является основным компонентом сырьевой смеси. Согласно ДСТУ Б А.1.1-55-94 [91], к песку относят массу полезного ископаемого с крупностью зерен от 0,14 до 5,0 мм. В песке не допускается наличие зерен размером более 10 мм, а содержание зерен размером от 5 до 10 мм не должно превышать 10 масс. %.

Зерновой состав песка характеризуется крупностью удельных фракций и количеством каждой фракции.

В данной работе использовался прудовой песок (с. Первухинка, Богодуховский район, Харьковская обл.), который исследовался методом ситового анализа с целью определения его зернового состава и модуля крупности.

Навеску песка массой 1 кг просеивали сквозь набор сит с круглыми отверстиями диаметром 2,5 мм и с сетками №№ 1,0; 0,63; 0,315; 0,14. По результатам просеивания вычислены частный и полный остаток песка на каждом сите и модуль его крупности [90]. Результаты определения зернового состава песка приведены в табл. 2.1.

Рассчитанный модуль крупности песка  $M_k$  составил 1,263, что позволяет отнести песок к очень мелким ( $M_k = 1,1 - 1,6$ ), количество зерен прошедших через сито с размером стороны сетки 0,14 мм несколько превышает (на 0,84 %) требования ДСТУ Б В.2.7.-32-95 к количеству этой фракции песка.

Химический состав промышленных отходов, использовавшихся в качестве добавок, приведен в табл. 2.2.



Таблица 2.1

## Результаты ситового анализа песка

Остатки на ситах	Размер отверстий сит, мм				Проход сквозь сито 0,14 мм
	1,00	0,63	0,315	0,14	
Частные $a$ , %	2,5	0,82	27,99	57,86	10,83
Полные, $A$ , %	2,5	3,32	31,31	89,17	100,0

Таблица 2.2

## Химический состав добавок промышленных отходов

Добавка-отход Химический состав, масс. %	Отход кремнезема	Отход сахарного производства	Отход фармацевтического производства	Гранулированный шлак	Отвальный шлак
$CaO$	2,46	-	-	48,59	46,41
$Ca(OH)_2$	-	-	98,00	-	-
$CaCO_3$	-	84,03-83,76	-	-	-
$SiO_2$	91,74	-	-	35,30	38,89
$Al_2O_3$	1,43	-	-	5,85	7,48
$MgO$	1,64	-	-	4,83	5,39
$Fe_2O_3$	0,66	-	-	0,74	-
$FeO$	-	-	-	-	0,43
$TiO_2$	-	-	-	-	0,02
$MnO$	-	-	-	-	0,05
$R_2O$	2,07	0,09 – 1,12	-	-	-
$N_{общ.}$	-	0,65 – 0,59	-	-	-
$P_2O_5$	-	1,29 – 1,36	-	-	-
$S$	-	-	-	-	1,33
$SO_3$	-	-	-	4,69	-
органические вещества	-	13,93 – 14,16	2,00	-	-
зола, $\times 10^{-3}$	-	9,37 – 9,35	-	-	-
металлы, $\times 10^{-3}$	-	2,32 – 2,67	-	-	-

Отход мелющих тел для шаровых мельниц состоит в основном из оксида кремния в виде  $\beta$ -кварца (92 масс. %), удельная поверхность отхода составила  $1709 \text{ м}^2/\text{кг}$  [92].

Химический анализ дефеката – отхода сахарного производства, проведен Харьковским центром «Облдержродючість», показатель  $pH = 9,3$ . Влажность отхода составляет 28 – 29 масс. %, поэтому от-

ход предварительно высушивался в электрошкафу при температуре 105 °С, после чего вводился в сырьевую смесь.

Гидроксид кальция – отход фармацевтического производства завода «Химреактив», представляет собой белую массу с большим содержанием влаги – 32 масс. % (влажность установлена по методике [93]). Данный отход предварительно высушивался, после чего подвергался совместному помолу с отходом мелющих тел для получения вяжущего. Для установления содержания активной  $CaO$  в отходе, применялась методика [93], однако, малиновая окраска фенолфталеина, применяемого в анализе, не была устойчивой, что может быть вызвано наличием органических примесей в отходе.

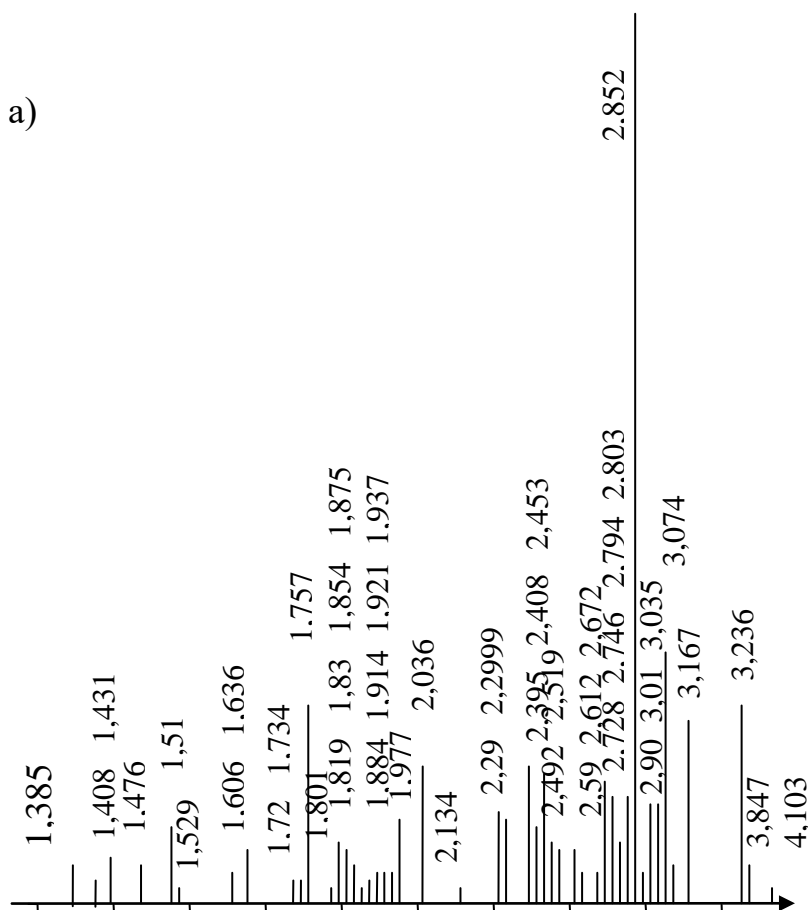
Доменный отвальный шлак представляет собой смесь рассыпающейся массы серого цвета и крупных кусков разного размера, при разбивании кусков ощущается запах сероводорода, при растирании шлака в фарфоровой ступке остается некоторое количество металлоподобного вещества (серое, пластичное), вероятно, железа. На основании данных табл. 2.2, доменный отвальный шлак можно отнести к основным шлакам – модуль основности 1,1; силикатный модуль 4,2; модуль качества – 1,43 [94].

Рентгенофазовый анализ отвального шлака (рис. 2.1) показал, что более мелкая фракция шлака отличается по минералогическому составу от крупной фракции, поэтому для помола в шаровой мельнице бралась усредненная проба шлака. По результатам рентгенофазового анализа можно сделать вывод, что мелкая саморассыпавшаяся фракция отвального шлака отличается большей степенью кристалличности, по сравнению с крупной фракцией, о чем можно судить по интенсивности дифракционных отражений (например,  $d \cdot 10^{-10} = 1,757; 2,852$  м). На рентгенограмме саморассыпавшейся фракции интенсивность таких отражений приблизительно в 1,5 раза выше, что указывает, в том числе и на большее количество фаз, соответствующих этим максимумам. Доменный отвальный шлак содержит минералы:

– геленит ( $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ ); идентифицирован в разных фракциях шлака ( $d \cdot 10^{-10} = 1,385; 1,527; 1,636; 1,72; 1,733; 1,757; 1,18; 1,83; 1,854; 1,92; 2,036; 2,29; 2,299; 2,395; 2,408; 2,453; 2,852; 3,066; 3,708$  м). Геленит в обычных условиях не проявляет гидравлических свойств, в гидротермальных условиях образует гидрат геленита

$C_2ASH_8$  (по реакции  $C_2AS + 8H_2O = C_2ASH_8$ ) и НИЗКООСНОВНЫЙ

а)



б)

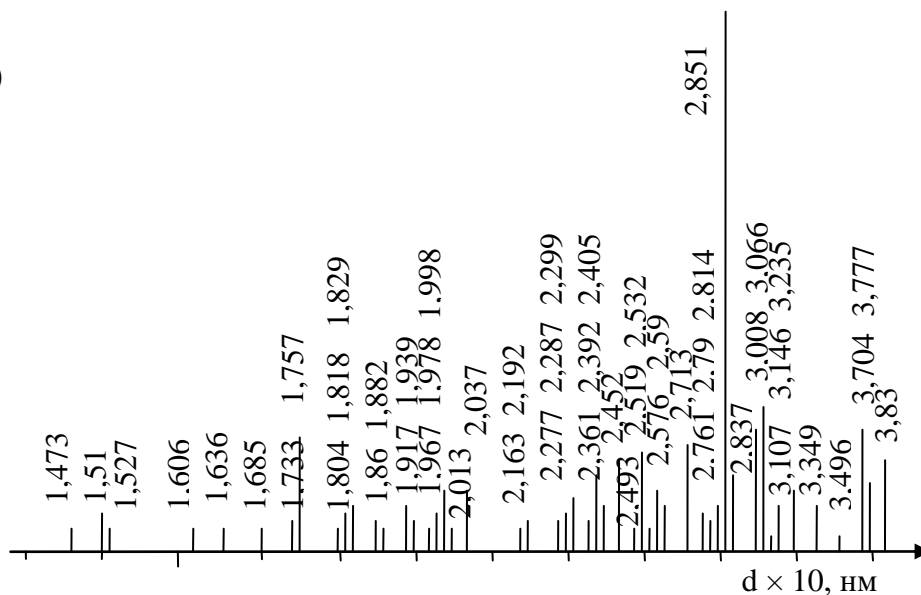


Рис 2.1 – Штрих-рентгенограмма отвального шлака: а) мелкой фракции, б) крупной фракции.

гидросиликат кальция  $CS_2H_2$ . В присутствии активаторов, таких как  $CaO$ ,  $SO_4^{2-}$  гидравлические свойства геленита значительно повышаются [95];

– мелилит  $Ca_2(Al,Mg,Si)Si_2O_7$ ; характерные дифракционные максимумы ( $d \cdot 10^{-10} = 1,385; 1,434; 1,51; 1,636; 1,743; 1,757; 1,819; 1,884; 1,937; 2,036; 2,29; 2,395; 2,453; 2,852; 3,074$ ).

В гидротермальных условиях в присутствии гидроксида кальция мелилит гидратируется в гидросиликат кальция тоберморитового типа, в присутствии  $SO_4^{2-}$  проявляет вяжущие свойства.

– в мелкой фракции шлака вероятно наличие кальций-магниевого ортосиликата (монтчеллита)  $Ca \cdot Mg \cdot SiO_2$  ( $d \cdot 10^{-10} = 1,819; 2,408; 2,519; 2,59; 2,672$  м) и метасиликата (диопсида)  $Ca \cdot Mg \cdot 2SiO_2$  ( $d \cdot 10^{-10} = 2,519; 2,59; 2,9; 2,976; 3,234$  м). Монтчеллит и диопсид в гидротермальных условиях вяжущих свойств практически не проявляют;

– окерманит ( $2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ ) ( $d \cdot 10^{-10} = 1,385; 1,408; 1,431; 1,476; 1,51; 1,606; 1,636; 1,757; 1,854; 2,036; 2,395; 2,492; 2,852; 3,074$  м); обнаружен в обеих фракциях шлака (в гидротермальных условиях окерманит вступает в реакцию с водой:  $C_2MgS_2 + H_2O = C_2SH(C) + M_3S_2H_2$ );

– метасиликат кальция  $CaO \cdot SiO_2$  в модификации  $\alpha$ - $CaO \cdot SiO_2$  (псевдоволластонит) ( $d \cdot 10^{-10} = 1,979; 2,808; 3,236$  м). В растворе гидроксида кальция – образует гидросиликат кальция  $C_2SH(A)$ , в присутствии  $CaO$  и гипса проявляет вяжущие свойства;

– ортосиликат кальция  $2CaO \cdot SiO_2$  в модификации  $\beta$ - $2CaO \cdot SiO_2$  (ларнит) ( $d \cdot 10^{-10} = 1,998; 2,163; 2,192; 2,277; 2,59; 2,713; 2,761; 2,79; 2,814; 2,897$  м) возможно, присутствует в обеих фракциях шлака, но в мелкой фракции линий, соответствующих этому минералу, меньше. Ларнит обладает вяжущими свойствами, является одним из основных минералов портландцементного клинкера;

– ортосиликат кальция  $2CaO \cdot SiO_2$  в модификации  $\gamma$ - $CaO \cdot SiO_2$  (шенноит, кальциоливин) ( $d \cdot 10^{-10} = 1,437; 1,636; 1,685; 1,757; 1,801; 1,917; 2,746; 3,01; 3,847$  м), при гидротермальной обработке твердеет;

– трехкальциевый силикат  $3CaO \cdot SiO_2$  (ранкинит) ( $d \cdot 10^{-10} = 1,473; 1,804; 1,86; 1,882; 2,452; 2,532; 2,627; 2,852; 2,976; 3,167; 3,785; 4,103$  м). Ранкинит является основным минералом портландцементного клинкера.

Доменный гранулированный шлак представляет собой округлые стекловидные гранулы светло-серого цвета. Методами рентгенофазового и петрографического анализа, установлен минералогический и фазовый состав шлака. Единственная кристаллическая фаза идентифицирована как  $\beta$ -волластонит ( $\beta\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ) ( $d\cdot 10^{-10} = 2,58; 2,67; 2,73$  м). Петрографическим анализом обнаружено окерманитовое стекло, переходные формы (от частично кристаллического к некристаллическому состоянию) гидросиликатов кальция, ларнит ( $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ), присутствует  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ , ранкинит ( $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ ). После термообработки образца стекловидное вещество кристаллизуется в волластонит ( $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ), анортит ( $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ ) и изоморфную фазу мелилита, представленную рядом твердых растворов, конечными фазами которых являются геленит ( $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ ) и окерманит ( $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ ).

По результатам проведенных исследований металлургических доменных шлаков установлено, что в их состав входят минералы, проявляющие в гидротермальных условиях, а также в присутствии активаторов ( $\text{CaO}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ), вяжущие свойства, что делает возможным введение отвального шлака в состав сырьевых смесей для изготовления известково-песчаных изделий.

Цементная пыль-унос исследовалась методом рентгенофазового анализа, результат представлен на рис. 2.2.

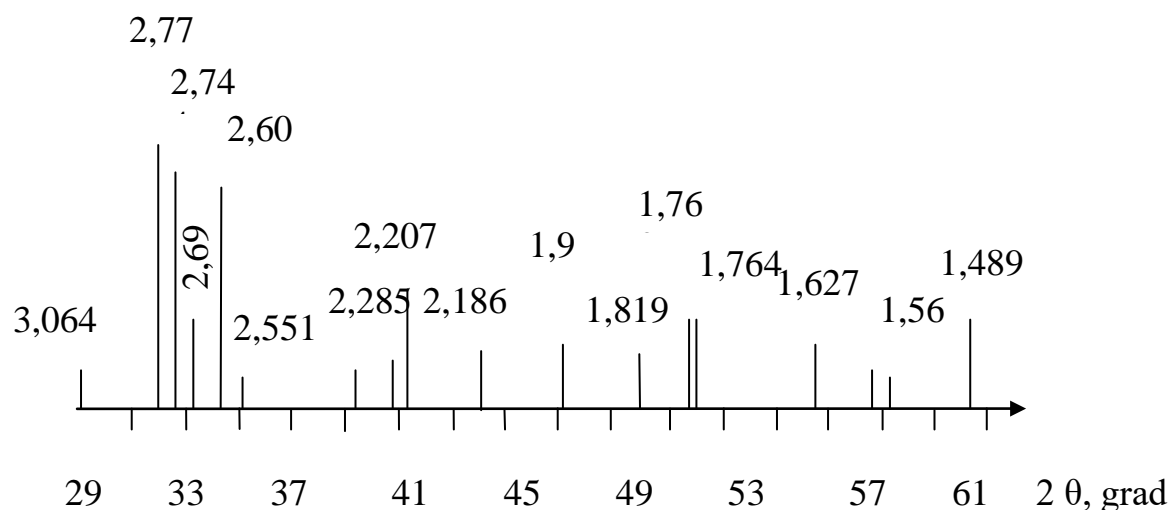


Рис. 2.2 – Штрих-рентгенограмма цементной пыли-уноса рукавных фильтров

В результате анализа установлено, что основными минералами в составе пыли-уноса являются минералы портландцементного клин-

кера –  $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ,  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ,  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ , браунмиллерит ( $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Все они обладают выраженными вяжущими свойствами, что позволило предположить возможность полной или частичной замены извести на пыль-унос в вяжущем сырьевой смеси для силикатного кирпича.

Кроме рентгенофазового анализа для цементной пыли-уноса установлена удельная поверхность, которая составила  $793,68 \text{ м}^2/\text{кг}$ .

Таким образом, проведенные физико-химические исследования сырьевых материалов позволяют сделать следующие выводы:

1. Комовая известь содержит высокий процент активной  $\text{CaO}$ , что позволяет отнести ее к I – II сортам; является высокотемпературной и быстрогасящейся – со временем гашения не более 8 мин.

2. Установленный ситовым анализом модуль крупности песка составил 1,3, что позволяет отнести песок к очень мелким ( $M_k = 1,1 - 1,6$ ), количество зерен, прошедших через сито с размером стороны сетки 0,14 мм несколько превышает (на 0,84 %) нормативные требования к количеству этой фракции песка.

3. Отход мелющих тел для шаровых мельниц можно отнести к активным кремнеземистым добавкам, не способным к самостоятельному твердению, но активным при нормальной температуре, а также при автоклавной обработке.

4. Отход сахарного производства можно рассматривать как карбонатную добавку, которая может положительно повлиять на физико-механические свойства готовых изделий.

5. Отход фармацевтического производства можно вводить взамен извести, так как он представляет собой гашеную известь с незначительным количеством примесей.

6. Доменные гранулированный и отвальный шлаки можно использовать в качестве добавки, способной к самостоятельному твердению, на что указывает наличие в их составе таких минералов, как геленит, мелилит, окерманит, метасиликат кальция  $\alpha\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , ортосиликаты кальция  $\beta\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2$  и  $\gamma\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , трехкальциевый силикат  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ .

7. Цементная пыль-унос является активной тонкодисперсной добавкой, способной к самостоятельному твердению, так как состоит из минералов портландцементного клинкера –  $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ,  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ,  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

8. Молотый бой силикатного кирпича можно применять в качестве кристаллической затравки.

Все выбранные для данных исследований добавки промышленных отходов можно вводить в сырьевую смесь для регулирования процессов фазо- и структурообразования в известково-песчаных смесях при гидротермальной обработке. Введение добавок позволит при изготовлении силикатного кирпича частично или полностью заменить основные компоненты сырьевой смеси – известь и кварцевый песок, и интенсифицировать процессы твердения при автоклавной обработке изделий.

## 2.2. Методы исследования

Для идентификации гидросиликатов кальция в готовых образцах силикатного кирпича, а также минералогического состава таких добавок, как доменные шлаки и цементная пыль-унос, применялись физико-химические методы анализа: рентгенофазовый, дифференциально-термический, петрографический, электронной растровой микроскопии. Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре ДРОН-3М, в котором использовалась рентгеновская трубка с медным антикатодом. Для расшифровки рентгенограмм использована информация, приведенная в источниках [15, 95, 96].

Для идентификации фазового состава продуктов гидротермального твердения применялся дифференциально-термический анализ и термогравиметрический анализ. Записи кривых *DTA*, *TG* и *DTG* проводились на дериватографе *Q-1500* системы *F. Paulik – J. Paulik – L. Erdey*, в качестве эталонного вещества применялся прокаленный порошок  $Al_2O_3$  (ч.д.а.) [15, 95 – 97].

Пробы образцов силикатного кирпича после автоклавной обработки для рентгенофазового и дифференциально-термического анализа отбирали после физико-механических испытаний образцов, измельчали в фарфоровой ступке до прохода через сито № 008.

Петрографические исследования выполнены на микроскопе МИН-8 в прозрачных аншлифах, все фото сделаны в проходящем свете при параллельных или скрещенных николях.

Растровая электронная микроскопия выполнена на микроскопе РЭММА-2 [98].

Физико-механические свойства образцов силикатного кирпича определялись на образцах-кубах размером  $2,4 \times 2,4 \times 2,4$  см.

Испытания готовых образцов силикатного кирпича на водопоглощение и морозостойкость проводились согласно ДСТУ Б В.2.7-42-97 «Будівельні матеріали. Методи визначення водопоглинання, густини і морозостійкості будівельних матеріалів і виробів».

Для изготовления сырьевой смеси для силикатного кирпича компоненты, входящие в ее состав, подвергались предварительной обработке.

Куски комовой извести предварительно дробились на зерна размером  $0,005 - 0,01$  м, после чего подвергались предварительному помолу в металлической шаровой мельнице (соотношение больших: средних: маленьких мелющих тел в шаровой мельнице составляло 1:2:3) до прохода через сито № 009.

Массу песка предварительно просеивали через сито с размером отверстий 20 мм, для того чтобы исключить крупные фракции.

Сырьевая смесь для изготовления образцов силикатного кирпича составлялась из вяжущего и песка так, что содержание вяжущего в сырьевой смеси составляло 21 масс. %, а содержание песка – 79 масс. %.

При изготовлении вяжущего использовались известь, отходы промышленного производства или песок в различных массовых соотношениях. Вяжущее готовилось совместным помолом компонентов в металлической шаровой мельнице до прохода сквозь сито № 008.

Перед приготовлением вяжущего компоненты сырьевой смеси, обладающие большой твердостью (песок, доменные шлаки, бой силикатного кирпича), предварительно измельчались в металлической шаровой мельнице до прохода через сито 900 отв/см<sup>2</sup>.

Такие компоненты сырьевой смеси, как отход мелющих тел, отход сахарного производства, цементная пыль-унос, гидроксид кальция, предварительному помолу не подвергались, так как являлись тонкодисперсными. Отходы сахарного и фармацевтического производства, обладающие высокой влажностью (порядка 30 %), предварительно высушивались в электрошкафу при температуре 105 °С до постоянного веса. Эти отходы подвергались перемешиванию с кремнеземистым отходом в мельнице в течение 40 мин.



После помола вяжущее тщательно перемешивалось с песком в сухом состоянии, после чего увлажнялось водой или растворами электролитов в количестве 6 – 9 масс. %. Увлажненная сырьевая смесь выдерживалась в течение 1ч в эксикаторе, после чего дополнительно увлажнялась водой (или растворами) в необходимом количестве. После дополнительного увлажнения сырьевая смесь выдерживалась в течение 3 ч.

Из готовой сырьевой смеси прессованием в формах изготавливались образцы-кубы, давление прессования составляло 15 МПа.

Подготовленные образцы выдерживались во влажных условиях в течение 9 – 10 ч, после чего запаривались в лабораторном вертикальном автоклаве при различных режимах (давлении и времени выдержки).

Испытания физико-механических и технических свойств образцов силикатного кирпича заключались в определении предела их прочности при сжатии через 1 ч и через 14 сут. после извлечения из автоклава.

## Глава 3

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В СИСТЕМЕ CaO – SiO<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O

### 3.1. Формирование термодинамической базы гидросиликатов кальция, образующихся при гидротермальной обработке известково-песчаных смесей

Термодинамические методы исследования позволяют теоретически проанализировать различные физико-химические процессы, установить принципиальную возможность их протекания, а также сопоставить термодинамическую вероятность различных реакций.

Термодинамический подход имеет особое значение при рассмотрении химических твердофазных реакций, протекающих во время гидротермальной обработки известково-песчаных изделий [99 – 101].

После опубликования работ Г. Таммана [102, 103] по термодинамике реакций в кристаллических системах, появилось сравнительно мало работ в этой области, что объясняется ограниченностью надежных данных о теплофизических свойствах твердых тел при различных температурах, большой вклад в разработку понимания реакций, протекающих при тепловлажностной обработке вяжущих, внесли В.И. Бабушкин, О.П. Мчедлов-Петросян [80, 99, 104].

Конечной целью термодинамического анализа является определение свободной энергии Гиббса ( $\Delta G$ , кДж/моль), для чего используется уравнение II начала термодинамики. По знаку изменения энергии Гиббса судят о возможности или невозможности протекания процесса, а по его величине – о степени неравновесности той или иной реакции в реальных условиях, что предопределяет высокую степень надежности выводов о предпочтительности протекания одних реакций перед другими. При постоянных температуре и давлении самопроизвольно могут протекать только процессы, идущие с уменьшением энергии Гиббса, а условием равновесия служит минимальное значение  $\Delta G$  [105].

Результаты расчетов  $\Delta G = f(T)$  для температуры 175 °С приведены на рис. 3.1.

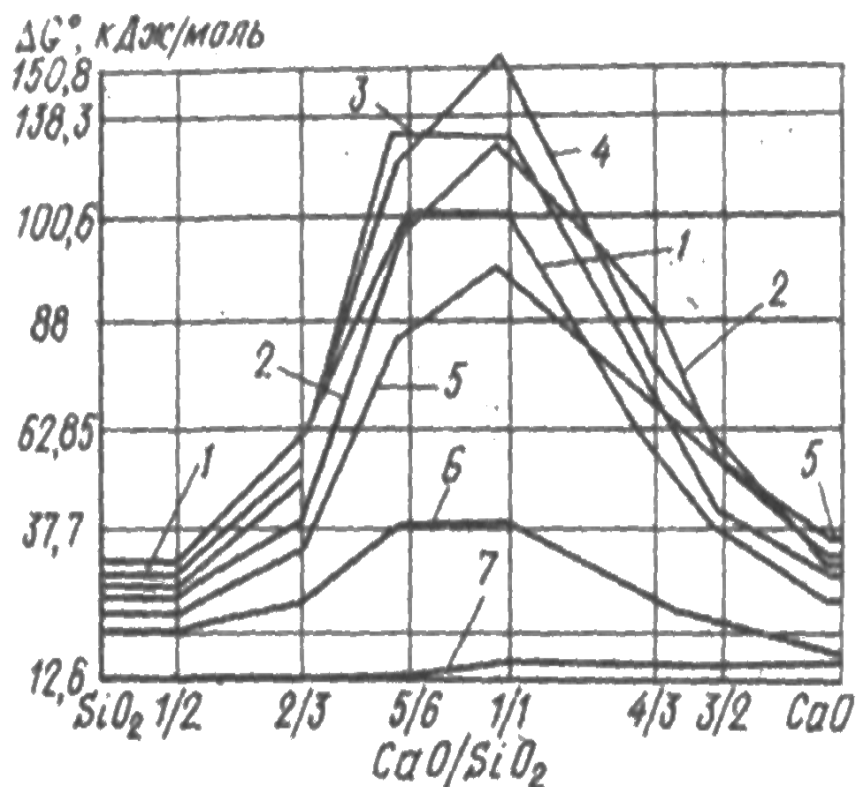


Рис. 3.1 – Зависимость  $\Delta G^\circ$  реакций в системе  $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  от отношения  $\text{CaO} / \text{SiO}_2$  в растворе при 448 К: 1 – гиллебрандит, 2 – афвиллит, 3 – фошагит, 4 – ксонотлит, 5 – риверсайдит, 6 – тоберморит, 7 – плумбиерит, 8 – гиролит, 9 – окенит [80].

Диаграмма состояния системы  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  при 448 К показана на рис. 3.2.

Расчет свободной энергии Гиббса проводится согласно уравнению Гиббса-Гельмгольца:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (3.1)$$

где  $\Delta H$  – изменение энтальпии образования данного вещества при данной температуре, кДж/моль;

$T$  – температура, К;

$\Delta S$  – изменение энтропии данного вещества при данной температуре, кДж/моль·К.

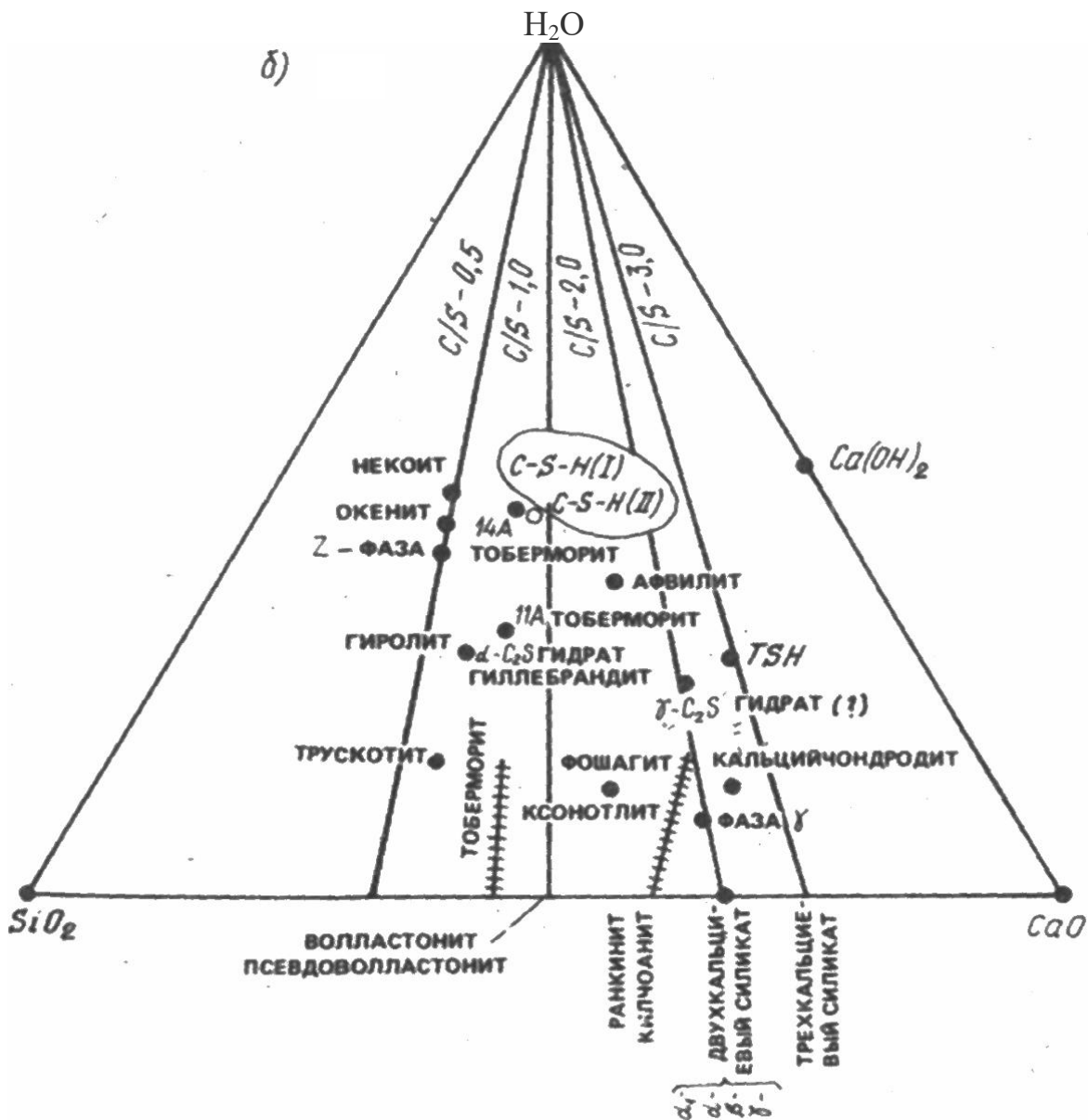


Рис. 3.2 – Диаграмма состояния системы  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  при 448 К [81]

Изменение энтальпии химической реакции ( $\Delta H$ ) равно тепловому эффекту данной реакции с противоположным знаком, однако, имеется зависимость между тепловым эффектом реакции и теплоемкостью ( $c_p$ ). Для большинства твердых веществ и газов зависимость теплоемкости от температуры выражается эмпирическими уравнениями в форме степенных рядов, коэффициенты в которых подбираются так, чтобы уравнение соответствовало экспериментальным данным. В последнее время часто пользуются эмпирической формулой:

$$c_p = a + bT + cT^{-2}. \quad (3.2)$$

Для твердых тел уравнения теплоемкости можно с достаточной степенью точности составлять по энтропийному методу, разработанному Н.А. Ландия [106 – 107]. В основе этого метода лежит взаимосвязь между теплоемкостями твердых веществ и их энтропиями, этот метод оказался наиболее надежным в исследованиях силикатов и их гидратных форм.

В случае образования в системе растворов, строгий термодинамический анализ можно провести только с учетом активности компонентов. К сожалению, количество опубликованных экспериментальных данных по термодинамическим константам для соединений силикатов ограничено из-за экспериментальных трудностей, возникающих при их определении, поэтому, проводятся приближенные методы расчета термодинамических констант для расчета отсутствующих данных.

Теоретические основы термодинамики процессов твердения вяжущих включают в себя рассмотрение термодинамики реальных растворов вяжущих в воде и термодинамику сосуществования смешанных кристаллических фаз.

Реакции гидратации вяжущих, как правило, представляют собой реакции взаимодействия твердых фаз с водой с получением конечных твердых продуктов, поэтому, процессы гидратации можно изучать, не рассматривая сложного механизма взаимодействия вяжущего с водой, пользуясь при этом термодинамическими свойствами только исходных веществ и конечных продуктов по формулам  $\Delta G = f(T)$  для конденсированных систем.

Результаты исследования доступных литературных данных показали, что для осуществления термодинамических расчетов реакций в системе  $CaO - SiO_2 - H_2O$  в гидротермальных условиях необходимо определить основные термодинамические константы:  $c_p = f(T), \Delta H_{298}^0, \Delta G_{298}^0, S_{298}^0$  почти для всех гидросиликатов кальция, а также для силикатных и полисиликатных ионов в водном растворе.

Проведен расчет свободной энергии Гиббса для некоторых гидросиликатов кальция, образующихся в системе  $CaO - SiO_2 - H_2O$  в интервале температур 298 – 448 К. Расчет проведен по стандартной методике [99], исходя из термодинамических данных интегрированием уравнения Гиббса-Гельмгольца:

$$\Delta G = \Delta H_p + T \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p. \quad (3.3)$$

Для проведения термодинамического анализа необходим ряд термодинамических данных для всех участвующих в реакции образования гидросиликата соединений:

Порядок проведения расчета заключается в следующем:

1. Определяем изменение энтальпии реакции при стандартной температуре, как разность сумм стандартных энтальпий продуктов реакции и исходных веществ:

$$\Delta H_{298}^0 = \sum \Delta H_{298}^0 \text{ пр.} - \sum \Delta H_{298}^0 \text{ исх.} \quad (3.4)$$

2. Аналогично определяем изменение энергии Гиббса реакции при стандартных условиях:

$$\Delta G_{298}^0 = \sum \Delta G_{298}^0 \text{ пр.} - \sum \Delta G_{298}^0 \text{ исх.} \quad (3.5)$$

3. Определяем уравнение изменения теплоемкости в зависимости от температуры реакции:

$$\Delta c_p = \sum \Delta c_p \text{ пр.} - \sum \Delta c_p \text{ исх.} \quad (3.6)$$

выражая его в виде:

$$\Delta c_p = \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^{-2}. \quad (3.7)$$

4. Интегрируя полученное уравнение теплоемкости и подставляя в него  $\Delta H_{298}^0$  и  $T = 298K$ , рассчитываем постоянную интегрирования  $\Delta H_0$ :

$$\Delta H_0 = \Delta H_{298}^0 - \Delta a \cdot 298 - (1/2)\Delta b(298)^2 + \Delta c(298)^{-1}. \quad (3.8)$$

5. Выражаем  $\Delta G$  (по уравнению Ф. Габера) реакции при любой температуре уравнением:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_0 - \Delta a T \ln T - 1/2 \Delta b T^2 - 1/2 \Delta c T^{-1} + yT, \quad (3.9)$$

где  $y$  – вторая константа интегрирования.

6. В найденное уравнение подставляем  $T = 298 \text{ K}$ , и  $\Delta H_0$  и определяем постоянную  $y$  из уравнения:

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_0 - \Delta a \cdot 298 \cdot \ln 298 - 1/2 \Delta b \cdot (298)^2 - 1/2 \Delta c \cdot (298)^{-1} + yT. \quad (3.10)$$

7. Зная  $\Delta H_0$  и  $y$ , составляем уравнение зависимости энергии Гиббса от температуры:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_0 - \Delta a \cdot T \cdot \ln T - 1/2 \Delta b \cdot T^2 - 1/2 \Delta c \cdot T^{-1} + yT. \quad (3.11)$$

8. По вышеприведенному уравнению рассчитываем значение  $\Delta G^0$  реакции для требуемого интервала температур.

Для решения вопроса вероятности образования некоторых гидросиликатов кальция в процессе гидротермальной обработки, а также обоснования технологических условий при разработке вяжущих материалов автоклавного твердения, проведены термодинамические исследования. В системе  $CaO-SiO_2-H_2O$  рассмотрены реакции образования девяти гидросиликатов кальция: гиллебрандита, афвиллита, фошагита, ксонотлита, риверсайдита, тоберморита, пломбиерита, гиrolита и окенита из  $Ca(OH)_2$ ,  $\beta$ -кварца и воды при стехиометрическом соотношении  $CaO/SiO_2 = 1/1$  [104]. Расчет  $\Delta G^0 = f(T)$  реакций велся в интервале температур 298 – 448 К по вышеуказанной методике при допущении, что давление в системе является величиной неизменной (заметное влияние давления на ход химических реакций начинает сказываться при давлениях выше 50 МПа [108]).

В табл. 3.1 и 3.2 приведены стехиометрические формулы гидросиликатов кальция, кристаллохимические формулы гидросиликатов кальция. Кроме того, в табл. 3.1 и 3.2 даны необходимые для расчетов термодинамические константы веществ, участвующих в реакциях образования гидросиликатов кальция.

Таблица 3.1

Термодинамические константы некоторых гидросиликатов кальция и соединений, принимающих участие в их образовании

№	Наименование соединения и его стехиометрическая формула	$-\Delta H_{298}^0$ , кДж/моль	$\Delta S_{298}^0$ , Дж/моль·К	$-\Delta G_{298}^0$ , кДж/моль	Интервал температур, К	Источник
1	гиллебрандит $2CaO \cdot SiO_2 \cdot 1,17H_2O$	2669,085	160,67	2484,25	298-1800	[92]
2	афвиллит $3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$	4786,350	312,13	4408,92	298-1800	[92]
3	фошагит $4CaO \cdot 3SiO_2 \cdot 1,5H_2O$	6028,950	326,35	5647,70	298-1800	[92]
4	ксонотлит $6CaO \cdot 6SiO_2 \cdot H_2O$	10034,503	507,52	9466,88	298-1800	[92]
5	риверсайдит $CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 3H_2O$	9943,650	513,17	9280,85	298-1800	[92]
6	тоберморит $CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 5,5H_2O$	10702,716	611,49	9894,47	298-1800	[92]
7	пломбиерит $CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 10,5H_2O$	12188,821	808,14	11092,19	298-1800	[92]
8	гиролит $CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	4923,049	267,78	4548,87	298-1800	[92]
9	окенит,	3141,356	171,13	2876,01	298-1800	[92]
10	известь, $Ca(OH)_2$	985,280	83,39	897,61	298-1800	[92]
11	$\beta$ – кварц, $SiO_2$	911,676	41,84	857,23	298-1800	[92]
12	вода, $H_2O_{ж}$	286,042	69,96	237,35	298-1800	[92]

Таблица 3.2

Константы уравнений теплоемкости некоторых гидросиликатов кальция и соединений, принимающих участие в их образовании

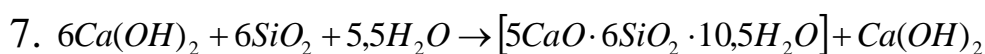
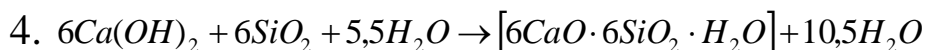
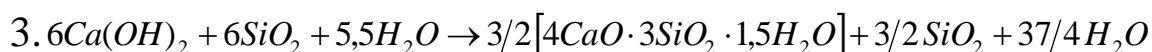
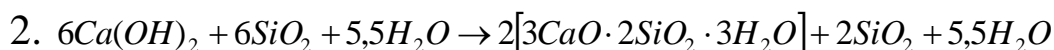
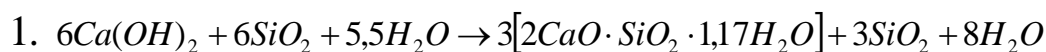
№	Наименование соединения и его стехиометрическая формула	$c_p = f(T)$ , Дж/моль·К			Интервал температур, К	Источник
		$a$	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$		
1	гиллебрандит $2CaO \cdot SiO_2 \cdot 1,17H_2O$	173,33	93,72	-30,98232	298-1800	[92]
2	афвиллит $3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$	341,39	188,70	-61,42036	298-1800	[92]
3	фошагит $4CaO \cdot 3SiO_2 \cdot 1,5H_2O$	368,23	16,54	-56,43806	298-1800	[92]
4	ксонотлит $6CaO \cdot 6SiO_2 \cdot H_2O$	553,70	272,80	-76,82778	298-1800	[92]
5	риверсайдит $CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 3H_2O$	601,02	312,75	-87,16917	298-1800	[92]
6	тоберморит $CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 5,5H_2O$	463,06	790,78	-	298-1800	[92]
7	пломбиерит $CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 10,5H_2O$	553,49	1129,68	-	298-1800	[92]
8	гиролит $CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	332,72	151,98	-73,78340	298-1800	[92]
9	окенит, $2CaO \cdot 3SiO_2 \cdot 2,5H_2O$	187,61	78,24	-43,33338	298-1800	[92]
10	известь, $Ca(OH)_2$	82,86	43,75	-12,30919	298-1800	[92]
11	$\beta$ – кварц, $SiO_2$	46,98	34,33	-11,30436	298-1800	[92]
12	вода, $H_2O_{ж}$	52,96	47,65	+7,24316	298-1800	[92]



### 3.2. Термодинамический анализ реакций в системе CaO – SiO<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O

При термодинамическом анализе реакций в твердых фазах важно учитывать их стехиометрию [109]. Сущность такого подхода к расчету термодинамических величин заключается в том, что соотношение компонентов в левых частях уравнения выбирается неизменным. В этом случае начальные термодинамические условия для всех реакций образования гидросиликатов кальция одинаковы, что делает сопоставимыми значения  $\Delta H^{\circ}_{298}$  и  $\Delta G^{\circ}_{298}$  выбранных реакций.

Ниже приведен перечень анализируемых реакций для соотношения  $CaO/SiO_2 = 1/1$ , количество молекул воды, равное 5,5, выбрано по ее необходимому максимальному количеству для реакции 7.



Проведенные термодинамические расчеты позволили получить следующие уравнения  $\Delta G^{\circ} = f(T)$  для анализируемых реакций:

$$1. \Delta G^{\circ} = -71217,5 - 14,3T \ln T + 42,1 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 7,4 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} + 18,7T$$

$$2. \Delta G^{\circ} = -13940,5 + 2,26T \ln T + 10,5 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 1,9 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} + 17,8T$$

$$3. \Delta G^{\circ} = -89040 - 42,4T \ln T + 104,2 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 33,6 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} + 150,1T$$

$$4. \Delta G^{\circ} = -93290,5 - 39,5T \ln T - 21,4 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 50,5 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} + 183,7T$$

$$5. \Delta G^{\circ} = -110335,9 - 10,8T \ln T + 8,4 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 28,3 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} + 45,0T$$

$$6. \Delta G^{\circ} = -67105,8 + 259,6T \ln T - 171,6 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 62,9 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} - 18,7T$$

$$7. \Delta G^{\circ} = -88794,2 + 433,9T \ln T - 220,0 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 44,8 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} - 2578,7T$$

$$8. \Delta G^{\circ} = -161413,9 + 0,8T \ln T + 62,4 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 18,6 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} + 73,2T$$

$$9. \Delta G^{\circ} = -114440,0 + 126,5T \ln T + 122,7 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 23,49 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} - 666,9T$$

Результаты расчетов энтальпии реакций образования рассмотренных гидросиликатов кальция при стандартной температуре 298 К, а также значения изменения энергии Гиббса этих реакций при температурах 298, 348, 398, 437, 448 К приводятся в табл. 3.3.

Значения изменения свободной энергии Гиббса в интервале температур 298 – 448 К, приведенные в табл. 3.3 и на рис. 3.3, позволяют сделать вывод о том, что в рассмотренном температурном интервале возможно сосуществование всех представленных гидросиликатов кальция, за исключением афвиллита, образование которого при температуре, близкой к 400К или превышающей ее, становится термодинамически невозможным, о чем можно судить по изменению знака  $\Delta G^{\circ}$  на положительный.

С ростом температуры при заданном соотношении  $CaO/SiO_2$  повышается термодинамическая вероятность образования гиллебрандита, фошагита, ксонотлита и риверсайдита. Во всем интервале технологически значимых (298 – 448 К) температур минимальные значения имеют расчетные значения  $\Delta G^{\circ}$  ксонотлита, что указывает на высокую вероятность его образования при повышении температуры реакции. Существование таких гидросиликатов кальция, как тоберморит, пломбиерит, гиролит и окенит, также возможно во всем рассмотренном интервале температур, однако, с повышением темпера-

туры реакции величина энергии Гиббса образования этих гидросиликатов возрастает, что указывает на снижение их стабильности и возможный переход в более устойчивые фазы, такие, как ксонотлит.

Таблица 3.3

Значения  $\Delta G^{\circ}$  при различных температурах для реакций 1 – 9 в системе  $CaO - SiO_2 - H_2O$  (соотношение  $CaO/SiO_2 = 1/1$ )

№	Соединение	$-\Delta H_{298}^{\circ}$ , кДж/моль	$\Delta G^{\circ}$ , кДж/моль, при температуре, К				
			298	348	398	437	448
1	Гиллебрандит $2CaO \cdot SiO_2 \cdot 1,17H_2O$	-75,7	-88,7	-90,9	-93,1	-94,8	-95,3
2	Афвиллит $3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$	-14,3	-3,2	-1,3	-0,7	0,2	0,3
3	Фошагит $4CaO \cdot 3SiO_2 \cdot 1,5H_2O$	-108,2	-118,4	-120,2	-122,3	-123,9	-124,4
4	Ксонотлит $6CaO \cdot 6SiO_2 \cdot H_2O$	-113,5	-124,5	-127,0	-130,4	-133,6	-134,6
5	Риверсайдит $CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 3H_2O$	-126,9	-124,0	-123,8	-123,9	-124,2	-124,4
6	Тоберморит $CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 5,5H_2O$	-171,4	-144,3	-139,6	-134,7	-130,7	-129,5
7	Пломбиерит $CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 10,5H_2O$	-228,5	-155,2	-142,1	-127,6	-115,3	-111,7
8	Окениит, $2CaO \cdot 3SiO_2 \cdot 2,5H_2O$	-147,3	-79,7	-67,3	-53,2	-41,0	-37,4
9	Гиролит $CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	-154,7	-126,5	-121,4	-115,8	-111,2	-109,8

Анализ литературы выявил отсутствие данных о зависимости  $\Delta G^{\circ}$  образования гидросиликатов кальция от соотношения  $CaO/SiO_2$  при температуре 437 К, обнаружены такие данные только для температур 298 К и 448 К, что отвечает общепринятым параметрам обработки известково-песчаных автоклавных материалов. Так как данное исследование направлено на снижение температуры гидротермальной обработки до 437 К, представлялось целесообразным составить ряд прямых реакций в системе  $CaO - SiO_2 - H_2O$  при различных стехиометрических соотношениях  $CaO/SiO_2$  и рассчитать изменение энергии Гиббса данных реакций при температуре 437 К.

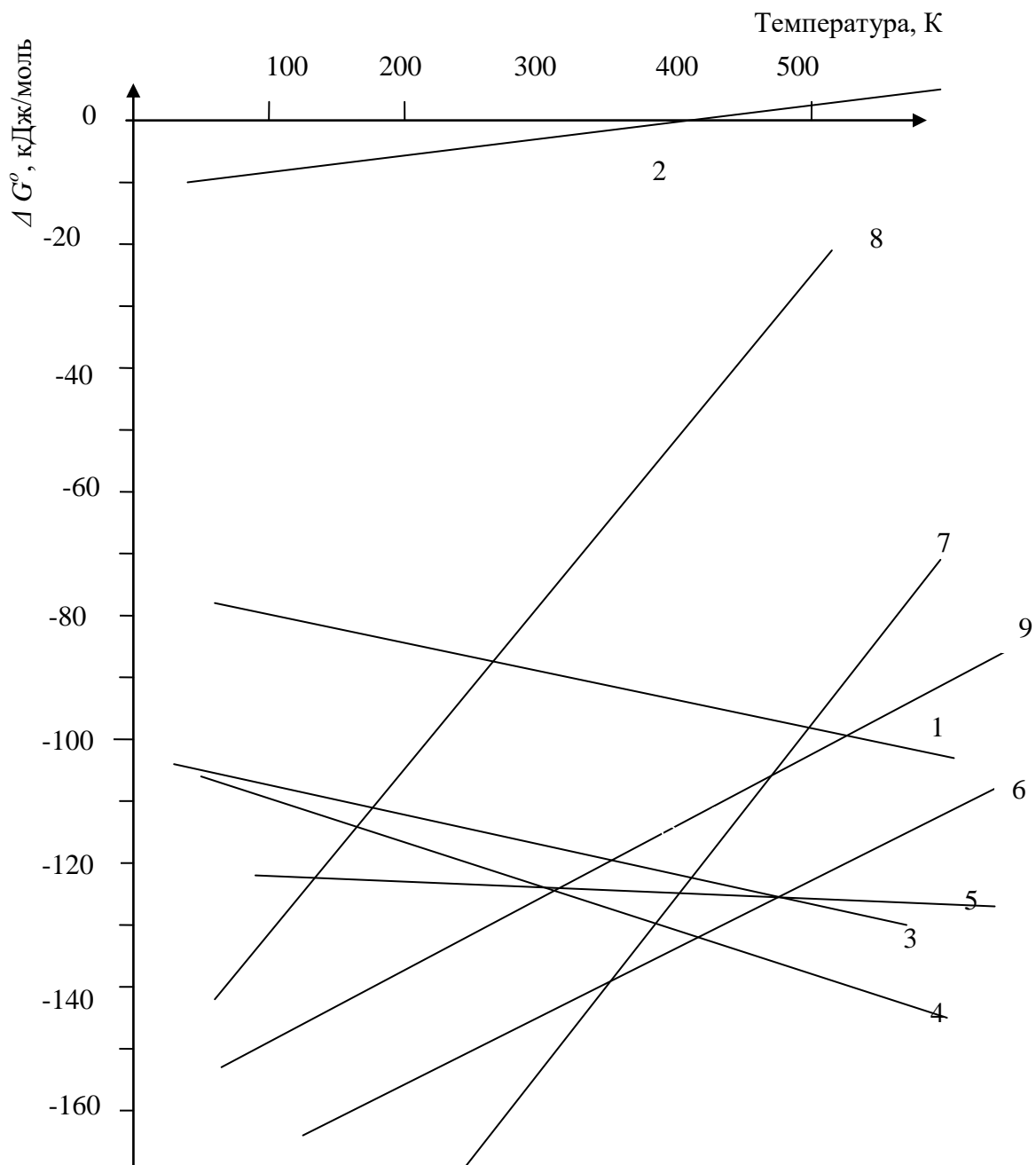


Рис. 3.3 – Зависимость  $\Delta G = f(T)$  для реакций образования гидросиликатов кальция при соотношении  $CaO/SiO_2 = 1/1$ : 1 – гиллебрандит, 2 – афвиллит, 3 – фошагит, 4 – ксонотлит, 5 – риверсайдит, 6 – тоберморит, 7 – пломбиерит, 8 – окенит, 9 – гиролит.

Основные реакции в системе  $CaO - SiO_2 - H_2O$  (табл. 3.4) были рассмотрены по вышеуказанной методике для следующих соотношений  $CaO/SiO_2$  в растворе: 1/2, 2/3, 5/6, 1/1, 4/3, 3/2, 2/1.

Таблица 3.4

Основные реакции в системе  $CaO - SiO_2 - H_2O$  при различных  $C/S$ 

C/S	№ реакции	Уравнение реакции образования гидросиликатов кальция
1	2	3
1/2	1	$Ca(OH)_2 + 2SiO_2 + 2H_2O = 0,5[2CaO \cdot SiO_2 \cdot 1,17H_2O] + 1,5SiO_2 + 2,415H_2O$
	2	$Ca(OH)_2 + 2SiO_2 + 2,0H_2O = 1/3[3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O] + 4/3SiO_2 + 2,0H_2O$
	3	$Ca(OH)_2 + 2SiO_2 + 2,0H_2O = 2/8[4CaO \cdot 3SiO_2 \cdot 1,5H_2O] + 10/8SiO_2 + 21/8H_2O$
	4	$Ca(OH)_2 + 2SiO_2 + 2,0H_2O = 1/6[6CaO \cdot 6SiO_2 \cdot H_2O] + SiO_2 + 17/6H_2O$
	5	$Ca(OH)_2 + 2SiO_2 + 2,0H_2O = 1/5[5CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 3H_2O] + 4/5SiO_2 + 12/5H_2O$
	6	$Ca(OH)_2 + 2SiO_2 + 2,0H_2O = 0,2[5CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 5,5H_2O] + 0,8SiO_2 + 1,9H_2O$
	7	$Ca(OH)_2 + 2SiO_2 + 2,0H_2O = 0,2[5CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 10,5H_2O] + 0,8SiO_2 + 0,9H_2O$
	8	$Ca(OH)_2 + 2SiO_2 + 2,0H_2O = 0,5[2CaO \cdot 3SiO_2 \cdot 2,5H_2O] + 0,5SiO_2 + 1,75H_2O$
	9	$Ca(OH)_2 + 2SiO_2 + 2,0H_2O = [CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O] + H_2O$
2/3	10	$2Ca(OH)_2 + 3SiO_2 + 2,5H_2O = [2CaO \cdot SiO_2 \cdot 1,17H_2O] + 2SiO_2 + 3,33H_2O$
	11	$2Ca(OH)_2 + 3SiO_2 + 2,5H_2O = 4/6[3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O] + 10/6SiO_2 + 15/6H_2O$
	12	$2Ca(OH)_2 + 3SiO_2 + 2,5H_2O = 0,5[4CaO \cdot 3SiO_2 \cdot 1,5H_2O] + 1,5SiO_2 + 3,75H_2O$
	13	$2Ca(OH)_2 + 3SiO_2 + 2,5H_2O = 2/6[6CaO \cdot 6SiO_2 \cdot H_2O] + SiO_2 + 25/6H_2O$
	14	$2Ca(OH)_2 + 3SiO_2 + 2,5H_2O = 0,4[5CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 3H_2O] + 0,6SiO_2 + 3,3H_2O$
	15	$2Ca(OH)_2 + 3SiO_2 + 2,5H_2O = 0,4[5CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 5,5H_2O] + 0,6SiO_2 + 2,3H_2O$
	16	$2Ca(OH)_2 + 3SiO_2 + 2,5H_2O = 0,4[5CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 10,5H_2O] + 0,6SiO_2 + 0,3H_2O$
	17	$2Ca(OH)_2 + 3SiO_2 + 2,5H_2O = [2CaO \cdot 3SiO_2 \cdot 2,5H_2O] + 2H_2O$
	18	$2Ca(OH)_2 + 3SiO_2 + 2,5H_2O = [CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O] + SiO_2 + Ca(OH)_2 + 1,5H_2O$

Продолжение табл. 3.4

1	2	3
5/6	19	$5Ca(OH)_2 + 6SiO_2 + 5,5H_2O = 5/2[2CaO \cdot SiO_2 \cdot 1,17H_2O] + 7/2SiO_2 + 15,15/2H_2O$
	20	$5Ca(OH)_2 + 6SiO_2 + 5,5H_2O = 5/3[3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O] + 8/3SiO_2 + 5,5H_2O$
	21	$5Ca(OH)_2 + 6SiO_2 + 5,5H_2O = 5/4[4CaO \cdot 3SiO_2 \cdot 1,5H_2O] + 9/4SiO_2 + 34,5/4H_2O$
	22	$5Ca(OH)_2 + 6SiO_2 + 5,5H_2O = 5/6[6CaO \cdot 6SiO_2 \cdot H_2O] + SiO_2 + 58/6H_2O$
	23	$5Ca(OH)_2 + 6SiO_2 + 5,5H_2O = [5CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 3H_2O] + 7,5H_2O$
	24	$5Ca(OH)_2 + 6SiO_2 + 5,5H_2O = [5CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 5,5H_2O] + 5H_2O$
	25	$5Ca(OH)_2 + 6SiO_2 + 5,5H_2O = [5CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 10,5H_2O]$
	26	$5Ca(OH)_2 + 6SiO_2 + 5,5H_2O = 2[2CaO \cdot 3SiO_2 \cdot 2,5H_2O] + Ca(OH)_2 + 4,5H_2O$
	27	$5Ca(OH)_2 + 6SiO_2 + 5,5H_2O = [CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O] + 2Ca(OH)_2 + 2,5H_2O$
	4/3	28
29		$4Ca(OH)_2 + 3SiO_2 + 2,75H_2O = 4/3[3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O] + 1/3SiO_2 + 2,75H_2O$
30		$4Ca(OH)_2 + 3SiO_2 + 2,75H_2O = [4CaO \cdot 3SiO_2 \cdot 1,5H_2O] + 5,25H_2O$
31		$4Ca(OH)_2 + 3SiO_2 + 2,75H_2O = 0,5[6CaO \cdot 6SiO_2 \cdot H_2O] + Ca(OH)_2 + 5,25H_2O$
32		$4Ca(OH)_2 + 3SiO_2 + 2,75H_2O = 0,5 [5CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 3H_2O] + 1,5Ca(OH)_2 + 3,75H_2O$
33		$4Ca(OH)_2 + 3SiO_2 + 2,75H_2O = 0,5[5CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 5,5H_2O] + 1,5Ca(OH)_2 + 2,5H_2O$
34		$4Ca(OH)_2 + 3SiO_2 + 2,75H_2O = 0,5[5CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 10,5H_2O] + 1,5Ca(OH)_2$
35		$4Ca(OH)_2 + 3SiO_2 + 2,75H_2O = [2CaO \cdot 3SiO_2 \cdot 2,5H_2O] + 2Ca(OH)_2 + 2,25H_2O$
36		$4Ca(OH)_2 + 3SiO_2 + 2,75H_2O = 1,5[CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O] + 2,5Ca(OH)_2 + 1,5H_2O$
3/2		37
	38	$3Ca(OH)_2 + 2SiO_2 + 3H_2O = [3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O] + 3H_2O$
	39	$3Ca(OH)_2 + 2SiO_2 + 3H_2O = 2/3[4CaO \cdot 3SiO_2 \cdot 1,5H_2O] + 1/3Ca(OH)_2 + 14/3H_2O$

1	2	3
3/2	40	$3Ca(OH)_2 + 2SiO_2 + 3H_2O = 1/3[6CaO \cdot 6SiO_2 \cdot H_2O] + Ca(OH)_2 + 14/3H_2O$
	41	$3Ca(OH)_2 + 2SiO_2 + 3H_2O = 1/3 [5CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 3H_2O] + 4/3Ca(OH)_2 + 11/3H_2O$
	42	$3Ca(OH)_2 + 2SiO_2 + 3H_2O = 1/3[5CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 5,5H_2O] + 4/3Ca(OH)_2 + 17/6H_2O$
	43	$3 Ca(OH)_2 + 2 SiO_2 + 3 H_2O = 1/3[5CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 10,5H_2O] + 4/3Ca(OH)_2 + 7/6 H_2O$
	44	$3Ca(OH)_2 + 2SiO_2 + 3H_2O = 2/3[2CaO \cdot 3SiO_2 \cdot 2,5H_2O] + 5/3Ca(OH)_2 + 8/3H_2O$
	45	$3Ca(OH)_2 + 2SiO_2 + 3H_2O = [CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O] + 2Ca(OH)_2 + 2H_2O$
2/1	46	$2Ca(OH)_2 + SiO_2 + 1,17H_2O = [2CaO \cdot SiO_2 \cdot 1,17H_2O] + 4,245H_2O$
	47	$2Ca(OH)_2 + SiO_2 + 1,17H_2O = 0,5[3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O] + 0,5Ca(OH)_2 + 1,17H_2O$
	48	$2Ca(OH)_2 + SiO_2 + 1,17H_2O = 0,33[4CaO \cdot 3SiO_2 \cdot 1,5H_2O] + 0,67Ca(OH)_2 + 2H_2O$
	49	$2Ca(OH)_2 + SiO_2 + 1,17H_2O = 1/6[6CaO \cdot 6SiO_2 \cdot H_2O] + Ca(OH)_2 + 2H_2O$
	50	$2Ca(OH)_2 + SiO_2 + 1,17H_2O = 1/6[5CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 3H_2O] + 7/6Ca(OH)_2 + 9/6H_2O$
	51	$2Ca(OH)_2 + SiO_2 + 1,17H_2O = 1/6[5CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 5,5H_2O] + 7/6Ca(OH)_2 + 1,07H_2O$
	52	$2Ca(OH)_2 + SiO_2 + 1,17H_2O = 1/6[5CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 10,5H_2O] + 7/6Ca(OH)_2 + 1/4H_2O$
	53	$2Ca(OH)_2 + SiO_2 + 1,17H_2O = 1/3[2CaO \cdot 3SiO_2 \cdot 2,5H_2O] + 4/3Ca(OH)_2 + H_2O$
	54	$2Ca(OH)_2 + SiO_2 + 1,17H_2O = 0,5[CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O] + 1,5Ca(OH)_2 + 0,67H_2O$

По данным, представленным в табл. 3.4, составлены уравнения зависимости энергии Гиббса от температуры при соответствующем отношении C/S (табл. 3.5).

Представленные в табл. 3.4 уравнения позволили установить значения свободной энергии Гиббса образования гидросиликатов кальция при температуре 437 К при варьируемом соотношении C/S, результаты расчета представлены в табл. 3.6.

Таблица 3.5

Уравнения зависимости энергии Гиббса от температуры для реакций образования гидросиликатов кальция

C/S	№	Уравнение $\Delta G = f(T)$ , Дж/моль
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
1/2	1	$\Delta G^o = -1772,4 - 2,3 T \ln T - 3,0 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 2,75 \cdot 10^5 T^{-1} - 36,1 T$
	2	$\Delta G^o = -2263,0 + 0,38 T \ln T + 2,5 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,31 \cdot 10^5 T^{-1} + 2,56 T$
	3	$\Delta G^o = -14840,16 - 7,07 T \ln T + 17,5 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 5,6 \cdot 10^5 T^{-1} + 25,02 T$
1/2	4	$\Delta G^o = -11734,52 - 6,59 T \ln T + 3,5 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 8,42 \cdot 10^5 T^{-1} + 17,82 T$
	5	$\Delta G^o = -22067,18 - 2,16 T \ln T + 1,5 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 5,67 \cdot 10^5 T^{-1} + 9,01 T$
	6	$\Delta G^o = -13421,16 + 51,91 T \ln T - 34,5 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 12,58 \cdot 10^5 T^{-1} - 323,15 T$
	7	$\Delta G^o = -17758,85 + 86,79 T \ln T - 44,5 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 8,95 \cdot 10^5 T^{-1} - 515,73 T$
	8	$\Delta G^o = -40353,47 + 0,20 T \ln T + 15,5 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 4,64 \cdot 10^5 T^{-1} + 18,31 T$
	9	$\Delta G^o = -38146,68 + 42,16 T \ln T + 41,0 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 7,83 \cdot 10^5 T^{-1} - 222,31 T$
2 / 3	10	$\Delta G^o = -22471,59 - 4,6 T \ln T - 6 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 5,48 \cdot 10^5 T^{-1} + 12,86 T$
	11	$\Delta G^o = -4646,85 + 0,75 T \ln T + 3,5 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 0,63 \cdot 10^5 T^{-1} + 5,93 T$
	12	$\Delta G^o = -10260,17 - 14,14 T \ln T + 34,5 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 40,14 \cdot 10^5 T^{-1} + 17,46 T$
	13	$\Delta G^o = -23469,03 - 13,17 T \ln T + 7,00 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 16,85 \cdot 10^5 T^{-1} + 35,64 T$
	14	$\Delta G^o = -44134,37 - 4,32 T \ln T + 3,5 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 11,34 \cdot 10^5 T^{-1} + 18,01 T$
	15	$\Delta G^o = -26842,32 + 103,82 T \ln T - 68,5 \cdot 10^{-3} T^2 - 25,15 \cdot 10^5 T^{-1} - 646,3 T$
	16	$\Delta G^o = -35517,69 + 173,58 T \ln T - 88,5 \cdot 10^{-3} T^2 - 17,91 \cdot 10^5 T^{-1} - 1031,47 T$
	17	$\Delta G^o = -80706,94 + 0,40 T \ln T + 31,00 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 9,29 \cdot 10^5 T^{-1} + 36,61 T$
	18	$\Delta G^o = -38146,68 + 42,16 T \ln T + 41,0 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 7,83 \cdot 10^5 T^{-1} - 222,31 T$



1	2	3
5/6	19	$\Delta G^{\circ} = -56179,00 - 11,50 T \ln T - 15,00 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 13,69 \cdot 10^5 T^{-1} + 32,24 T$
	20	$\Delta G^{\circ} = -11617,12 + 1,88 T \ln T + 10,00 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 1,57 \cdot 10^5 T^{-1} + 14,82 T$
	21	$\Delta G^{\circ} = -74200,79 - 35,35 T \ln T + 85,79 \cdot 10^{-3} T^2 - 28,01 \cdot 10^5 T^{-1} - 125,12 T$
	22	$\Delta G^{\circ} = -58672,58 - 32,94 T \ln T - 20,00 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 42,11 \cdot 10^5 T^{-1} + 89,11 T$
	23	$\Delta G^{\circ} = -110335,92 - 10,80 T \ln T - 10,00 \cdot 10^{-3} T^2 - 28,35 \cdot 10^5 T^{-1} + 45,03 T$
	24	$\Delta G^{\circ} = -67105,80 + 259,56 T \ln T - 170,00 \cdot 10^{-3} T^2 - 62,88 \cdot 10^5 T^{-1} - 1615,75 T$
	25	$\Delta G^{\circ} = -88794,23 - 433,94 T \ln T - 220,0 \cdot 10^{-3} T^2 - 44,77 \cdot 10^5 T^{-1} - 2578,67 T$
	26	$\Delta G = -161413 + 0,80 T \ln T + 60,0 \cdot 10^{-3} T^2 + 18,57 \cdot 10^5 T^{-1} + 73,23 T$
	27	$\Delta G^{\circ} = -114440,05 + 126,48 T \ln T + 125,0 \cdot 10^{-3} T^2 + 23,49 \cdot 10^5 T^{-1} - 666,92 T$
4/3	28	$\Delta G^{\circ} = -44943 - 9,20 T \ln T - 11,51 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 10,95 \cdot 10^5 T^{-1} + 25,79 T$
	29	$\Delta G^{\circ} = -9293,70 + 1,51 T \ln T + 7,28 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 1,25 \cdot 10^5 T^{-1} + 11,85 T$
	30	$\Delta G^{\circ} = -59360,63 - 28,28 T \ln T + 69,45 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 22,41 \cdot 10^5 T^{-1} + 100,1 T$
	31	$\Delta G^{\circ} = -35203,55 - 19,76 T \ln T - 10,68 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 25,27 \cdot 10^5 T^{-1} + 53,46 T$
	32	$\Delta G^{\circ} = -55167,96 - 5,4 T \ln T + 4,18 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 14,17 \cdot 10^5 T^{-1} + 22,52 T$
	33	$\Delta G = -33552,90 + 129,78 T \ln T - 41,0 \cdot 10^{-3} T^2 - 31,44 \cdot 10^5 T^{-1} - 807,88 T$
	34	$\Delta G = -44397 + 216,97 T \ln T - 110,91 \cdot 10^{-3} T^2 - 22,38 \cdot 10^5 T^{-1} - 1289,34 T$
	35	$\Delta G^{\circ} = -80706,94 + 0,40 T \ln T + 31,17 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 9,29 \cdot 10^5 T^{-1} + 36,61 T$
	36	$\Delta G^{\circ} = -57220 + 63,24 T \ln T + 61,33 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 11,75 \cdot 10^5 T^{-1} - 333,46 T$
3/2	37	$\Delta G^{\circ} = -33707,40 - 6,9 T \ln T - 10,00 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 8,22 \cdot 10^5 T^{-1} + 19,34 T$
	38	$\Delta G^{\circ} = -6970,27 + 1,13 T \ln T + 5,00 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 0,94 \cdot 10^5 T^{-1} + 8,89 T$
	39	$\Delta G^{\circ} = -39573,76 - 18,85 T \ln T + 45,00 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 14,94 \cdot 10^5 T^{-1} + 66,73 T$
	40	$\Delta G^{\circ} = -23469,03 - 13,17 T \ln T - 5,00 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 16,85 \cdot 10^5 T^{-1} + 35,64 T$

1	2	3
3/2	41	$\Delta G^{\circ} = -36778,64 - 3,60 T \ln T + 5,00 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 9,45 \cdot 10^5 T^{-1} + 15,01 T$
	42	$\Delta G = -22368,60 + 86,52 T \ln T - 55,00 \cdot 10^{-3} T^2 - 20,96 \cdot 10^5 T^{-1} - 538,58 T$
	43	$\Delta G = -29598,08 + 144,65 T \ln T - 75,0 \cdot 10^{-3} T^2 - 14,92 \cdot 10^5 T^{-1} - 859,56 T$
	44	$\Delta G^{\circ} = -53804,62 + 0,27 T \ln T + 20,00 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 6,19 \cdot 10^5 T^{-1} + 24,41 T$
	45	$\Delta G^{\circ} = -38146,68 + 42,16 T \ln T + 40,0 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 7,83 \cdot 10^5 T^{-1} - 222,31 T$
2/1	46	$\Delta G^{\circ} = -22471,60 - 4,60 T \ln T - 5,75 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 5,48 \cdot 10^5 T^{-1} + 12,90 T$
	47	$\Delta G^{\circ} = -3485,14 + 0,56 T \ln T + 2,73 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 0,47 \cdot 10^5 T^{-1} + 4,45 T$
	48	$\Delta G^{\circ} = -1626,19 - 8,30 T \ln T + 23,19 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 7,53 \cdot 10^5 T^{-1} + 21,84 T$
	49	$\Delta G^{\circ} = -10729,48 - 6,41 T \ln T - 3,48 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 8,41 \cdot 10^5 T^{-1} + 16,06 T$
	50	$\Delta G^{\circ} = -17384,28 - 1,62 T \ln T + 1,47 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 4,71 \cdot 10^5 T^{-1} + 5,74 T$
	51	$\Delta G = -30254,31 + 44,14 T \ln T - 28,20 \cdot 10^{-3} T^2 + 25,49 \cdot 10^5 T^{-1} - 237,67 T$
	52	$\Delta G^{\circ} = -13794,00 + 72,50 T \ln T - 36,89 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 7,45 \cdot 10^5 T^{-1} - 431,53 T$
	53	$\Delta G^{\circ} = -25897,28 + 0,31 T \ln T + 10,47 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 3,11 \cdot 10^5 T^{-1} + 10,44 T$
	54	$\Delta G = -19073 + 21,08 T \ln T + 20,44 \cdot 10^{-3} T^2 + 3,92 \cdot 10^5 T^{-1} - 111,15 T$

На основании расчетов построены зависимости  $\Delta G^{\circ}$  реакций образования гидросиликатов кальция от соотношения  $C/S$  в растворе при температуре 437 К (рис. 3.4).

Анализ прямых реакций в системе  $CaO - SiO_2 - H_2O$  позволяет сделать следующие выводы. Для составов с  $C/S = 1/2, 2/3$  наиболее предпочтительно образование гиролита, при соотношении  $C/S = 5/6$  более вероятно существование тоберморита. При соотношении  $C/S = 1/1$  термодинамически более устойчивым является ксонотлит, а также тоберморит. При повышении основности до  $C/S = 4/3$  наиболее устойчивыми фазами становятся фошагит и ксонотлит; эти же фазы и гиллебрандит, устойчивы при  $C/S = 3/2$ . Среди составов, об-

разующихся при соотношении  $C/S = 2/1$  наиболее устойчив гиллебрандит.

Таблица 3.6

Значение  $\Delta G^{\circ}$  для реакций образования гидросиликатов кальция в зависимости от соотношения  $C/S$  при температуре 437 К

Соединение	$\Delta G^{\circ}$ при соотношении $C/S$ , кДж/моль						
	1/2	2/3	5/6	1/1	4/3	3/2	2/1
Гиллебрандит $2CaO \cdot SiO_2 \cdot 1,17H_2O$	-24,8	-31,4	-78,5	-94,8	-62,8	-47,1	-31,4
Афвиллит $3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$	0,4	0,8	2,0	2,4	-1,6	-1,2	-0,6
Фошагит $4CaO \cdot 3SiO_2 \cdot 1,5H_2O$	-20,7	-40,7	-103,3	-123,9	-82,6	-55,1	11,4
Ксонотлит $6CaO \cdot 6SiO_2 \cdot H_2O$	-24,1	-48,1	-120,3	-133,7	-72,2	-48,1	-23,3
Риверсайдит $5CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 3H_2O$	-24,9	-49,7	-124,2	-124,2	-62,1	-41,4	-20,0
Тоберморит $5CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 5,5H_2O$	-26,1	-52,3	-130,7	-130,9	-65,4	-43,6	-16,4
Пломбиерит $5CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 10,5H_2O$	-23,1	-46,1	-115,3	-115,3	-57,7	-38,4	-18,5
Гиролит $CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	-27,8	-55,6	-111,1	-111,1	-55,6	-37,0	-17,8
Окениит $2CaO \cdot 3SiO_2 \cdot 2,5H_2O$	-13,7	-13,7	-41,0	-41,0	-20,5	-13,7	-6,8

Устойчивость всех рассмотренных гидросиликатов кальция резко возрастает при соотношении  $C/S = 5/6$ , вероятность их образования достигает максимумов при  $C/S = 1/1$  (за исключением афвиллита, для которого значение  $\Delta G_{437}^{\circ}$  минимально при  $C/S = 4/3$ ).

Независимо от соотношения  $C/S$  в растворе наименее предпочтительно существование афвиллита (при температуре гидротермальной обработки 437 К), также термодинамически малоустойчивым во всем выбранном диапазоне  $C/S$  является окениит.

При избытке  $Ca(OH)_2$  все гидросиликаты имеют тенденцию перехода в гиллебрандит, а с избытком  $SiO_2$  – в гиролит.

Сформирована термодинамическая база данных гидросиликатов кальция, образующихся при гидротермальной обработке.

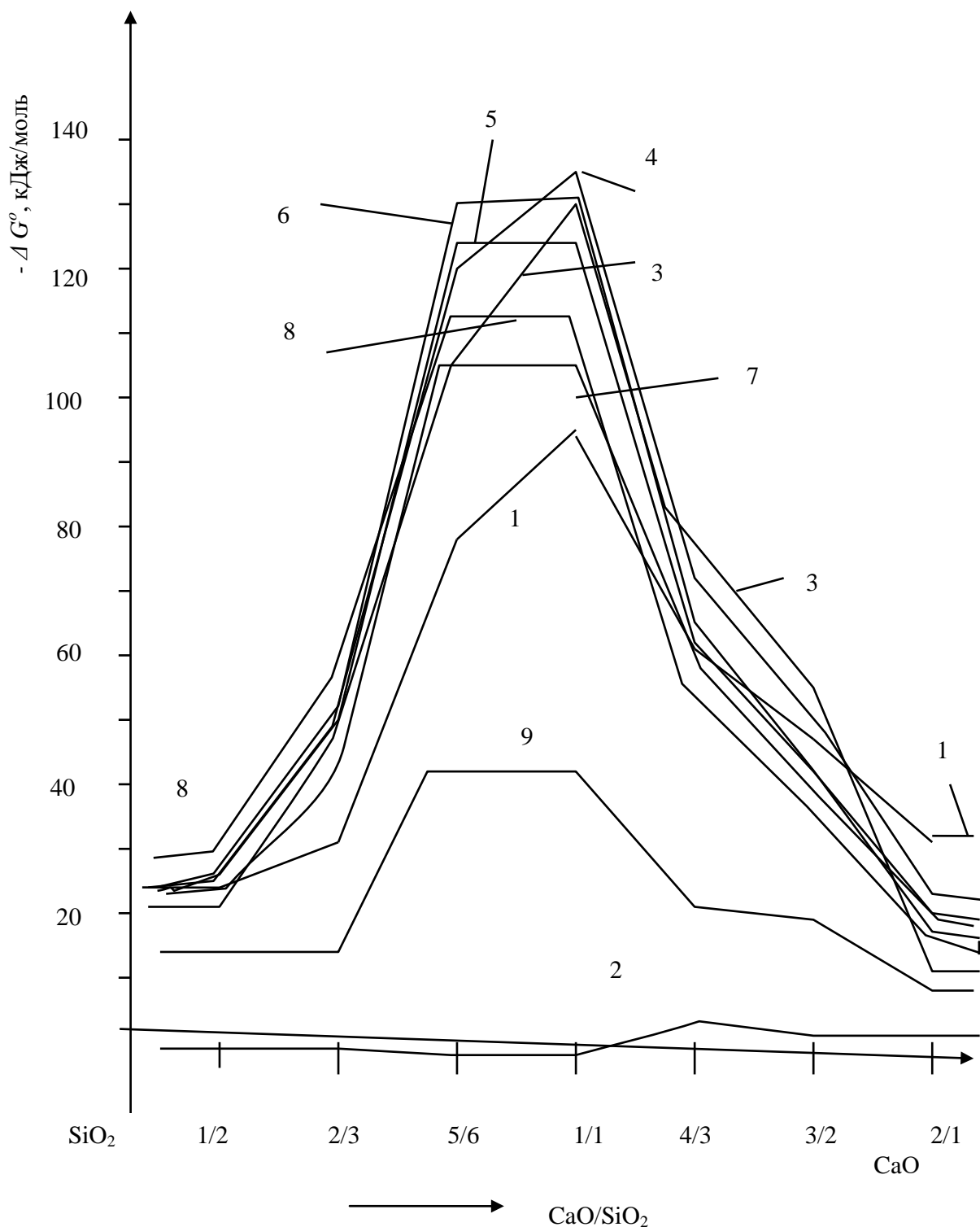


Рис. 3.4 – Зависимость  $\Delta G^\circ$  реакций образования гидросиликатов кальция от соотношения  $C/S$  в растворе при температуре 437 К: 1 – гиллебрандит, 2 – афвиллит, 3 – фошагит, 4 – ксонотлит, 5 – риверсайдит, 6 – тоберморит, 7 – плумбиерит, 8 – гиролит, 9 – окенит.

Выполнен термодинамический анализ реакций в системе  $CaO - SiO_2 - H_2O$  при отношении  $C/S = 1/1$ , рассчитаны значения из-

менения свободной энергии Гиббса образования гидросиликатов кальция в интервале температур 298 – 448 К. Установлено, что в данном температурном интервале вероятно образование гиллебрандита, фошагита, ксонотлита, риверсайдита, тоберморита, пломбиерита, гиролита, окенита. Образование афвиллита возможно при температуре, не превышающей 400 К. С увеличением температуры повышается вероятность существования гиллебрандита, фошагита, ксонотлита и риверсайдита.

Выполнен термодинамический анализ реакций в системе  $CaO - SiO_2 - H_2O$  при температуре 437 К, при различных отношениях  $C/S$ . Установлено, что вероятность образования всех рассмотренных гидросиликатов кальция максимальна при отношении  $C/S = 5/6$ , а также при  $C/S = 1/1$  (исключением является афвиллит).

Обобщая результаты термодинамического анализа процессов фазообразования в системе  $CaO - SiO_2 - H_2O$  и сравнивая полученные результаты расчетов с известными данными об их структурно-морфологических особенностях кристаллизации в гидротермальных условиях при пониженной температуре гидротермальной обработки (437 К), можно сформировать концепцию исследований на базовых принципах:

- высокие физико-механические свойства материала силикатного кирпича при формировании кристаллических образований, упаковывающихся в плотную структуру в гидротермальных условиях при температуре 437 К, соответствующей давлению в автоклаве 0,6 МПа; учитывая изоструктурность и взаимопроникновение портландита и тоберморитоподобных фаз, в том числе с изоморфными анионными группировками разных типов в кристаллической решетке, следует стремиться обеспечить соотношение  $C/S$  в пределах от 5/6 до 1/1, что обуславливает термодинамическую предпочтительность кристаллизации именно таких фаз и уменьшает вероятность образования нежелательных фаз, определяющих прочностные характеристики в меньшей степени (кубические, короткопризматические);

- плотноупакованные кристаллы новообразований в структуре материала формируют пачки, несогласованность базальных плоскостей слоев которых нивелирует  $C - S - H$  гель;

- приоритет и стабильность формирования кристаллов волокнистой морфологии при соотношении  $C/S$  близкой к 1, таких как ксонотлит, может обеспечить эффект армирования структуры и допол-

нительное повышение технических характеристик материала силикатного кирпича.

Результаты выполненных термодинамических расчетов и сформулированная концепция исследований хорошо согласуются с данными многих авторов, таких как Р. Пепплер, Дж. Калоусек, Х. Тейлор, П.П. Будников, Ю.М. Бутт, Л.Н. Рашкович, В.И. Бабушкин, О.П. Мchedлов-Петросян [13, 14, 31, 80, 99].

## ГЛАВА 4

# РАЗРАБОТКА КОМПЛЕКСНОЙ ДОБАВКИ, ИНТЕНСИФИЦИРУЮЩЕЙ ПРОЦЕСС АВТОКЛАВНОЙ ОБРАБОТКИ СИЛИКАТНОГО КИРПИЧА

### 4.1. Влияние тонкодисперсной добавки отхода мелющих тел на свойства силикатного кирпича

Кремнеземсодержащий отход мелющих тел для шаровых мельниц является тонкодисперсным веществом с удельной поверхностью  $S_{уд.} = 1790 м^2/кг$  и содержит, в основном, диоксид кремния в виде  $\beta$ -кварца [92]. Многочисленные литературные данные позволили сделать предположение, что использование отхода в качестве добавки к сырьевой смеси для изготовления силикатного кирпича позволит улучшить микрогранулометрию сырьевой смеси, ускорит взаимодействие извести с кремнеземом, что приведет к улучшению прочностных характеристик силикатных изделий. Была поставлена задача: выявить возможность замены песка в сырьевой известково-песчаной смеси для изготовления силикатного кирпича на отход мелющих тел, с целью повысить прочностные характеристики образцов силикатного кирпича.

Для оценки эффективности использования кремнеземистого отхода изготовлены образцы силикатного кирпича из сырьевых смесей, в которые отход вводился как в состав вяжущего, так и в состав заполнителя сырьевой смеси. Соотношение компонентов сырьевой смеси с использованием кремнеземистой добавки, а также прочность образцов силикатного кирпича после автоклавной обработки по режиму 0,8 МПа – 8 ч приведены в табл. 4.1.

Анализ представленных данных показал, что замена песка отходом, содержащим активный тонкодисперсный кремнезем, во всех случаях оказывает положительное влияние на прочность готовых образцов силикатного кирпича, что хорошо согласуется с литературными источниками.

Наименьший прирост прочности наблюдается в том случае, если отходом производства мелющих тел заменяют песок – заполнитель сырьевой смеси (состав № 4).

Таблица 4.1

Влияние добавки отхода мелющих тел на прочностные характеристики образцов силикатного кирпича

№ п/п	Состав сырьевой смеси, масс. %					Актив-ность вя-жущего, (% $CaO$ )	Предел проч-ности при сжатии, МПа
	вяжущее			заполнитель			
	из-весть, $CaO$	песок	отход $SiO_2$	песок	отход $SiO_2$		
1	10,5	10,5	–	79	–	35,3	33
2	10,5	–	10,5	–	79	35,8	35
3	10,5	–	10,5	79	–	35,8	37
4	10,5	10,5	–	–	79	35,3	34

Согласно [16], зерна кремнеземистого компонента, имеющие малый размер, связывают известь при запаривании раньше, чем зерна обычного песка, при этом контакт вяжущего с основной массой зерен ухудшается. В процессе твердения не возникает структуры сростка новообразований, которая обеспечила бы максимальную прочность образцов.

При полной замене песка отходом  $SiO_2$  (состав № 2) рост прочности несколько возрастает. В соответствии с [16] можно предположить, что и в этом случае в смеси присутствует избыток тонкодисперсного кремнезема, не позволяющий добиться максимального прироста прочности.

Лучший результат по прочности при сжатии показали образцы состава № 3, в которые отход  $SiO_2$  вводился вместо молотого песка в состав вяжущего. При использовании сырьевой смеси такого состава, ее гранулометрия приближается к оптимальной, так как смесь включает три фракции частиц разного размера – известь, отход мелющих тел, песок. Кроме того, соотношение извести и мелкодисперсного диоксида кремния равно 1/1, позволяет наиболее полно связать известь в новообразования. Прирост прочности при сжатии образцов состава № 3 составил 13 % по сравнению с прочностью образцов, изготовленных без добавки отхода мелющих тел.

Готовые образцы были исследованы методами рентгенофазового и дифференциально-термического анализа. Штрих-рентгенограммы, полученные по данным рентгенофазового анализа, приведены на рис. 4.1 и 4.2.



Линии дифракционных отражений на указанных рентгенограммах во многом совпадают, отличаясь при этом интенсивностью дифракционных максимумов, что указывает на различные количества и степень кристаллизации новообразований. При расшифровке результатов рентгенофазового анализа применялись идентификационные характеристики соединений. Дифракционные максимумы  $\beta$ -кварца ( $d \cdot 10^{-10} = 4,24$  (5); 3,34 (10); 2,45 (5); 2,28 (5); 2,231 (4); 2,123 (5); 1,975 (4); 1,813 (9); 1,668(5); 1,539 (9); 1,45 (4); 1,38 (8); 1,372 (9) м) высокой интенсивности присутствуют на всех рентгенограммах готовых образцов [95]. Дифракционный максимум калиевого полевого шпата  $K[AlSi_3O_8]$  (микроклин) ( $d \cdot 10^{-10} = 3,253$  м) присутствует на рентгенограммах образцов составов №№ 2 – 4. Кальцит ( $d \cdot 10^{-10} = 3,03$  (10); 2,49 (5); 2,28 (6); 1,988 (7); 1,91 (8); 1,87 (9), 1,601 (6), 1,52 (6) м), присутствуют на всех представленных рентгенограммах [95]. Обращают на себя внимание повторяющиеся линии с малой, практически одинаковой интенсивностью.

В связи с высокой интенсивностью дифракционных отражений  $\beta$ -кварца, кальцита, а также с присутствием на рентгенограммах повторяющихся линий, близких по интенсивности, сложно судить о наличии в образцах гидросиликатов кальция.

Количество образовавшихся гидросиликатов кальция и их степень кристалличности незначительны по сравнению с количеством и степенью кристалличности  $\beta$ -кварца, что затрудняет их идентификацию. При анализе представленных штрих-рентгенограмм дифракционные максимумы  $\beta$ -кварца, кальцита и повторяющиеся линии малой интенсивности в расчет не принимались.

С учетом изложенного, на штрих-рентгенограммах с большой долей вероятности выявлены дифракционные отражения, характеризующие гидросиликаты кальция:

– на штрих-рентгенограмме образца № 1 проанализированы ( $d \cdot 10^{-10} = 1,98$ ; 2,716; 2,845; 2,958; 3,042; 4,709 м). Из них гидросиликатам кальция соответствуют:  $CSH(B)$  ( $d \cdot 10^{-10} = 2,848$ ; 3,042 м); гиллебрандиту  $C_2SH(B)$  ( $d \cdot 10^{-10} = 2,958$  м); частично закристаллизованному  $C_2SH(II)$  ( $d \cdot 10^{-10} = 2,008$ ; 2,845; 3,042 м); тобермориту ( $11,3 \cdot 10^{-10}$  м)  $C_5S_6H_5$  ( $d \cdot 10^{-10} = 1,673$ ; 2,008; 2,845; 2,958; 3,042 м);

– на штрих-рентгенограмме образца № 2 проанализированы ( $d \cdot 10^{-10} = 1,982$ ; 2,848; 3,04; 3,09; 3,2; 3,888; 4,713 м),

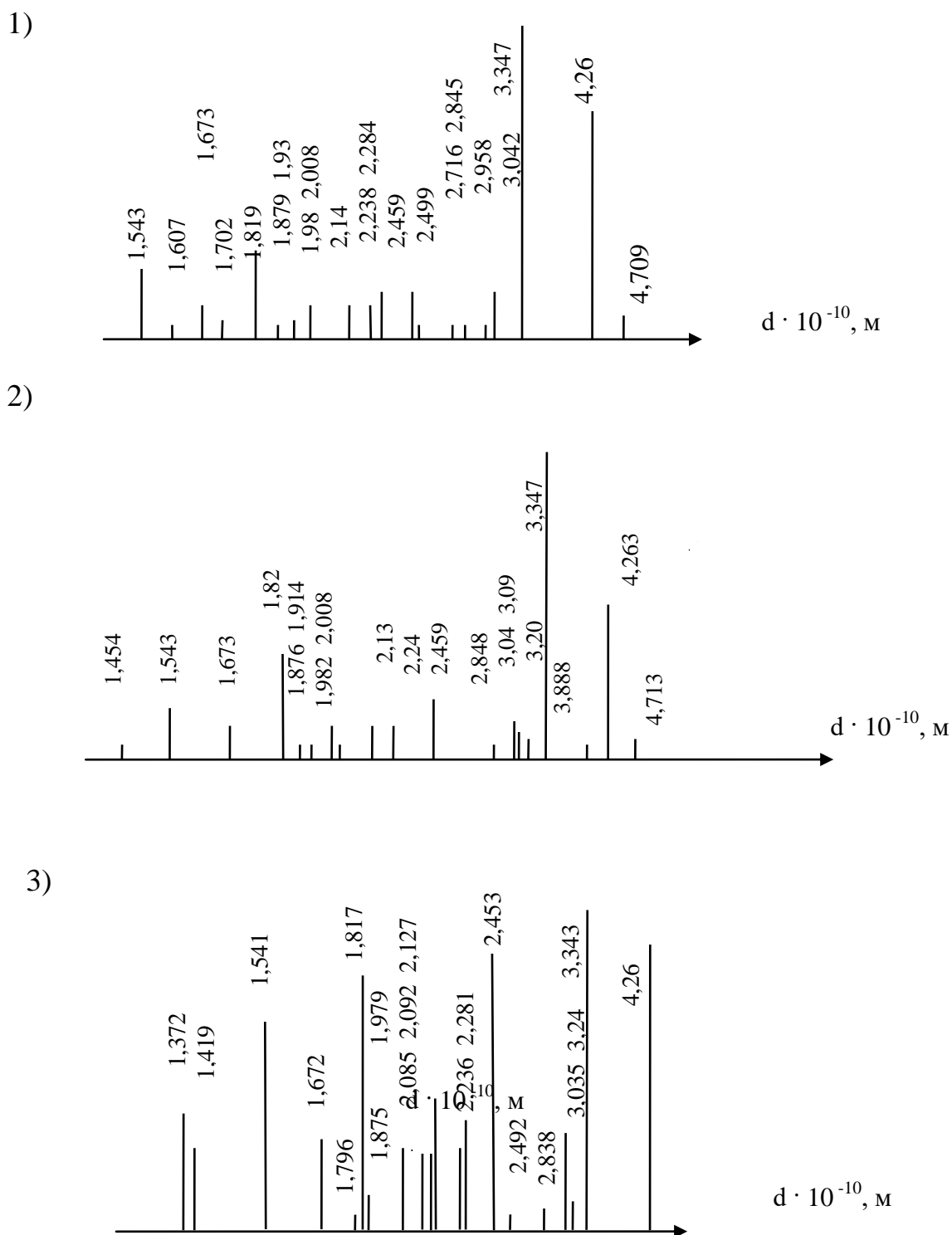


Рис. 4.1 – Штрих-рентгенограммы образцов №№ 1 – 3, режим обработки – 0,8 МПа – 8 ч.

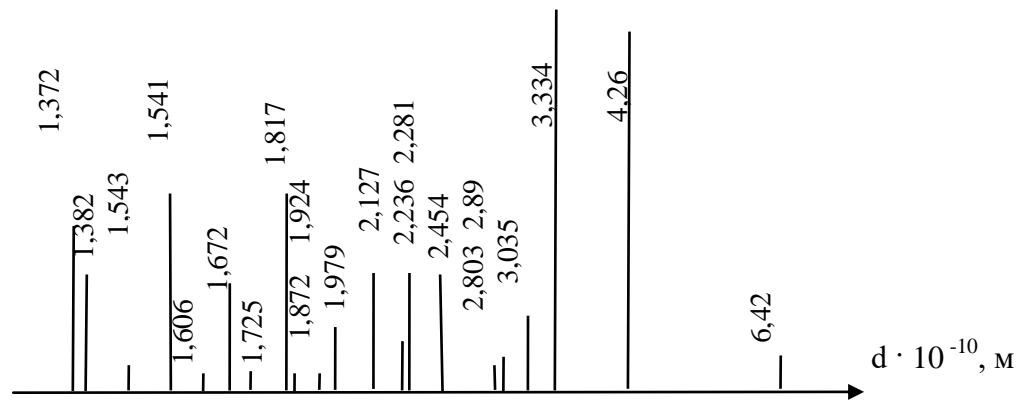


Рис. 4.2 – Штрих-рентгенограмма образца № 4, режим обработки – 0,8 МПа – 8 ч.

из них соответствуют:  $CSH(B)$  ( $d \cdot 10^{-10}$  2,848; 3,04 м);  $C_2SH(II)$  ( $d \cdot 10^{-10}$  = 2,008; 2,848; 3,04; 2,008; 2,848; 3,04 м);

– на штрих-рентгенограмме образца № 3 рассмотрены ( $d \cdot 10^{-10}$  = 1,875; 2,838; 3,035; 3,24 м). Идентифицирован  $CSH(B)$  ( $d \cdot 10^{-10}$  = 2,838; 3,035; 1,875; 2,085; 3,035; 3,24; 3,85 м). Дифракционный максимум ( $d \cdot 10^{-10}$  = 3,05 м), соответствующий ряду гидросиликатов кальция, на штрих-рентгенограмме данного образца имеет максимальную интенсивность, что с большой вероятностью указывает на большее, по сравнению с другими образцами, количество новообразований.

– на штрих-рентгенограмме образца № 4 рассмотрены дифракционные максимумы ( $d \cdot 10^{-10}$  = 2,803; 2,89; 3,035; 6,42 м), гидросиликатам кальция соответствуют:  $CSH(B)$  и  $C_2SH(II)$  ( $d \cdot 10^{-10}$  = 2,803; 3,035 м), тобермориту ( $11,3 \cdot 10^{-10}$  м)  $C_5S_6H_5$  ( $d \cdot 10^{-10}$  = 2,89; 3,035 м).

Рентгенофазовый анализ показал, что при гидротермальной обработке образцов всех рассмотренных составов образуется тоберморитоподобный силикат  $CSH(B)$  волокнистой морфологии. В образце состава № 1 присутствуют высокоосновный гидросиликат кальция гиллебрандит  $C_2SH(B)$  и тоберморитоподобный  $C_2SH(II)$ , имеющие волокнистое строение; в образце состава № 2 присутствует  $C_2SH(II)$ . В образце состава № 3 выявлен слабозакристаллизованный  $C_2SH(II)$ ; вероятно образование пакетов слоев тоберморита; предполагается наличие игольчатых кристаллов ксонотлита, создающих эффект армирования структуры и придающих дополнительную прочность силикатному кирпичу. В образце состава № 4 образовались тоберморитоподобные гидросиликаты  $CSH(B)$ ,  $C_2SH(II)$  и тоберморит  $C_5S_6H_5$ .

На основании рентгенографического анализа можно сделать вывод о том, что добавка высокодисперсного отхода кремнезема обеспечила образование дополнительного количества низкососновых гидросиликатов кальция, о чем можно судить по большей интенсивности дифракционных отражений на рентгенограммах. Наибольшая интенсивность дифракционных максимумов и, соответственно, более полная кристаллизация гидросиликатов кальция наблюдается на рентгенограмме образца № 3, изготовленного на основе известково-кремнеземистого вяжущего с заполнителем-песком.

Образцы №№ 1 – 4 были исследованы дополнительно методом дифференциально-термического анализа. По данным термогравиметрических кривых установлены потери массы образцов – согласно Бергу [97], до 350 °С теряется кристаллогидратная вода, а при температурах выше 500 °С – конституционная вода. Результаты представлены в табл. 4.2.

Соотношение потерь массы до 500 °С и до 1000 °С имеет схожий характер в составах на заполнителе-песке: 5 – 14,4 масс. % и 16 – 45 масс. % (составы № 1 и № 3 соответственно); наблюдается схожесть характера потери массы и в составах на заполнителе – отходе мелющих тел: 9 – 16 масс. % и 33,5 – 55,0 масс. % (составы № 2 и № 4). Потеря массы известково-песчаного образца оказалась минимальной как до 500 °С, так и до 1000 °С.

Таблица 4.2

Результат *TG* для образцов с кремнеземистой добавкой-отходом

№	Потеря массы, масс. %	
	до 500 °С	до 1000 °С
1	5,0	14,4
2	9,0	16,0
3	16,0	45,5
4	33,5	55,0

Введение в состав сырьевой смеси кремнеземистого отхода увеличивает потерю массы при нагреве, что указывает на большее количество гидросиликатов кальция, образующихся при гидротермальной обработке. В составе № 2 потеря массы до 500 °С возрастает почти в два раза, а до 1000 °С потери практически не меняются. Наибольшая потеря массы наблюдается в образце № 4, однако, более половины ее

теряется при температурах до 500 °С, что свидетельствует о высоком содержании гелевой фазы.

На рис. 4.3 представлены результаты дифференциально-термического анализа (ДТА): наблюдается схожий характер кривых составов, где основным компонентом сырьевой смеси является песок (№ 1 и № 3) и составов, содержащих, в основном, тонкодисперсный кремнезем (№ 2 и № 4).

В целом, термические эффекты всех составов практически идентичны и с большой долей вероятности соответствуют процессам:

– эндотермический эффект при 130 – 150 °С  $C_2SH_2$  соответствует дегидратации  $C_2SH_2$ , наличие в сырьевой смеси большого количества отхода  $SiO_2$  (образцы №№ 2, 4) снижает температуру эффекта, что указывает на меньшую степень кристалличности новообразований. Потери массы, приходящиеся на данный эндоэффект для образцов №№ 1 – 4 составили 2,4; 3,4; 5,0; 14,5 масс. %, соответственно, наибольшее количество гелевой фазы образуется при обработке сырьевой смеси, в которую оксид кремния вводился, как наполнитель;

– эндотермический эффект при 590 – 610 °С, обусловлен полиморфным превращением  $\beta$ -кварца в  $\alpha$ -кварц, а также наложением эффекта дегидратации гиллебрандита  $C_2SH(B)$ : на наличие гиллебрандита указывает потеря массы на кривых  $TG$  всех образцов. Глубина эффекта на ДТА и соответствующая ему потеря массы на  $TG$  максимальны для образца № 3, что свидетельствует о наибольшем количестве  $C_2SH(B)$  в данном образце. Эндотермический эффект при 820 – 840 °С соответствует диссоциации кальцита;

– дегидратации  $C_2SH(C)$  соответствует эндоэффект при 710 – 730 °С, интенсивность данного эффекта максимальна для образца №3;

– хорошо выраженный экзотермический эффект при 880 °С соответствует  $CSH(B)$  и присутствует на кривых ДТА № 2 и № 4. На ДТА образцов № 1 и № 3 температура эффекта смещена к 920 °С, сам эффект выражен не так явно.

Таким образом, анализ результатов дифференциально-термического анализа в целом подтвердил образование высокоосновных гидросиликатов кальция в образце № 1 и низкоосновных гидросиликатов кальция в образцах № 2, № 3 и № 4, а возрастающая

интенсивность термических эффектов свидетельствует об увеличении их количества. Основным фактором, обеспечивающим максимальный прирост прочности кирпича при введении в сырьевую смесь силикатного кирпича отхода производства мелющих тел, является исключение высокоосновных и возникновение низкоосновных гидросиликатов кальция, а также увеличение их количества при соотношении между известью и высокодисперсным кремнеземом 1:1.

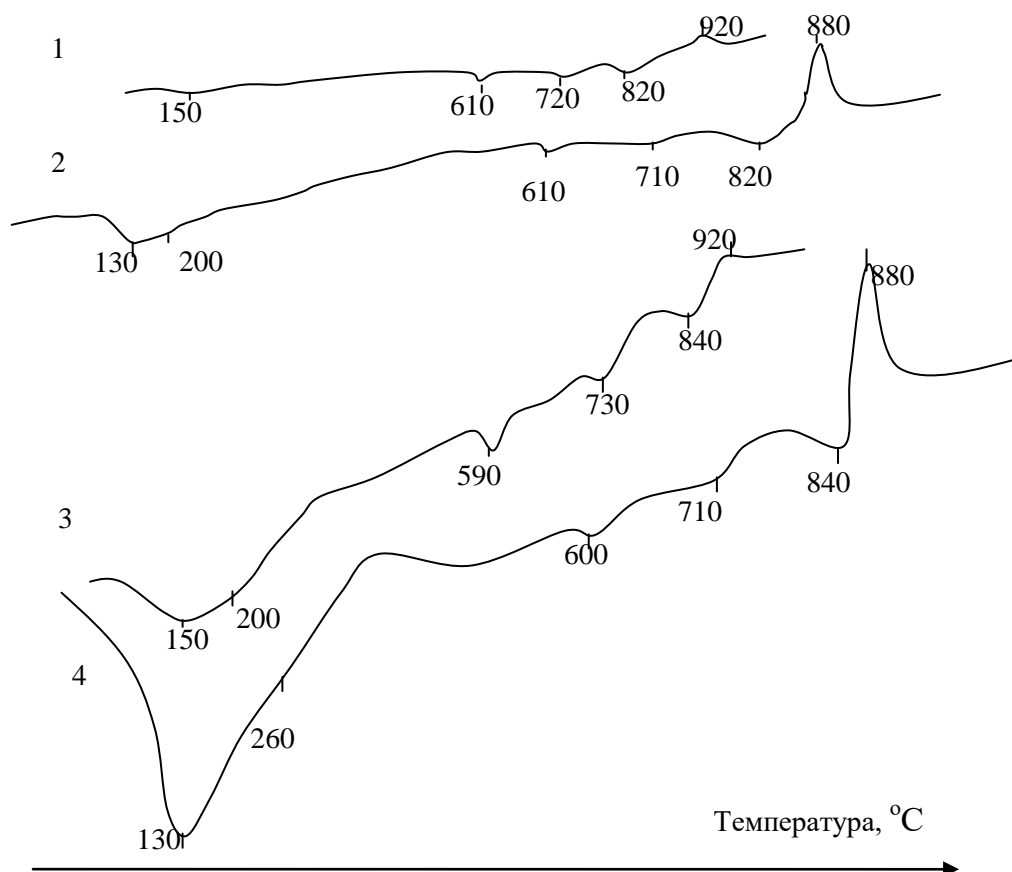


Рис. 4.3 – ДТА образцов силикатного кирпича с использованием кремнеземистой добавки – отхода. 1 – образец № 1; 2 – образец № 2; 3 – образец № 3; 4 – образец № 4 (режим 0,8 МПа – 8 ч).

По данным рентгенофазового и дифференциально-термического анализа установлена возможность использования отхода производства мелющих тел в качестве активной кремнеземистой добавки к вяжущему в сырьевой смеси для силикатного кирпича. Введение этой добавки в состав сырьевой смеси для силикатного кирпича вызывает

спрогнозированный рост количества новообразований при гидротермальной обработке образцов, способствует их более полной кристаллизации, что позитивно влияет на прочность силикатного кирпича. Наиболее эффективным оказалось введение данного отхода в состав вяжущего; образцы состава № 3 показали максимальную прочность при сжатии (на 13 % большую, по сравнению с бездобавочными образцами). Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными.

По результатам проведенных исследований, можно сделать вывод о целесообразности введения отхода производства мелющих тел для шаровых мельниц в сырьевые смеси для силикатных изделий автоклавной обработки, наибольший эффект наблюдается при введении данного отхода в вяжущее вместо молотого песка.

#### **4.2. Влияние активных тонкодисперсных добавок-отходов промышленности на физико-механические свойства силикатного кирпича**

Исследовано влияние активных тонкодисперсных добавок – отходов промышленного производства: отхода сахарного производства, отхода фармацевтического производства, молотого доменного отвального и гранулированного шлаков, пыли-уноса рукавных фильтров, молотого боя силикатного кирпича.

Вышеуказанные добавки вводились в сырьевую смесь в различных соотношениях, сформованные образцы обрабатывались в автоклаве в энергосберегающем режиме: давление обработки – 0,6 МПа (температура 437 К), время обработки – 6 ч. После автоклавной обработки готовые образцы испытывались на прочность при сжатии, результаты представлены в табл. 4.3.

Анализ результатов выявил, что снижение параметров автоклавной обработки до 0,6 МПа – 6 ч резко снижает прочность образцов силикатного кирпича, изготовленных на известково-кремнеземистом вяжущем – на 48 %, по сравнению с образцами такого же состава, изготовленными при режиме 0,8 МПа – 8 ч.

Введение в состав сырьевой смеси таких активных тонкодисперсных добавок-отходов промышленности, как молотый бой силикатного кирпича, отход сахарного производства, отход фармацевти-

ческого производства (составы №№ 2 – 5) – не только не повысило прочности образцов силикатного кирпича, но снизило ее и довольно значительно.

Таблица 4.3

Прочность при сжатии образцов силикатного кирпича на основе добавок отходов промышленности (Р – 0,6 МПа, τ – 6 ч)

№ п/п	Состав сырьевой смеси, масс. %				предел прочности при сжатии, МПа	
	вяжущее			песок		
	CaO	SiO <sub>2</sub>	добавка			
			наименование			масс. %
1	10,5	10,5	–	–	79,0	19
2	10,5	10,5	бой кирпича	3,0	76,0	13
3	10,5	10,5	дефекат	3,0	76,0	14
4	10,5	10,5	бой кирпича + дефекат	3,0 3,0	73,0	12
5	–	10,5	фармацевтический от- ход Ca(OH) <sub>2</sub>	10,5	79,0	12
6	5,0	10,0	шлак гранулирован- ный	6,0	79,0	15
7	5,0	–	шлак гранулирован- ный	16,0	79,0	13
8	6,0	10,0	шлак отвальный	5,0	79,0	29
9	5,0	10,0	шлак отвальный	6,0	79,0	30
10	4,0	10,0	шлак отвальный	7,0	79,0	28
11	5,0	–	шлак отвальный	16,0	79,0	11
12	5,0	10,0	пыль-унос	6,0	79,0	36
13	5,0	–	пыль-унос	16,0	79,0	21

По нашему мнению, это обусловлено тем, что данные добавки не являются высокодисперсными, а выбранный режим обработки недостаточен по времени для проявления эффективного действия этих добавок.

Кроме того, добавка дефеката, содержащего 84 % Ca(CO<sub>3</sub>), значительно снижает рН – это связано с очень низкой растворимостью Ca(CO<sub>3</sub>), что снижает степень пересыщения жидкой фазы и замедляет процесс гидрато- и структурообразования камня из вяжущего. Со-



держатся в добавке органические вещества (до 14 %) служат замедлителем твердения и, вероятно, уменьшают адгезию вяжущего к песчаному заполнителю.

Добавка отхода фармацевтического производства, содержащая в основном гашеную известь  $Ca(OH)_2$ , исключила образование низкоосновных гидросиликатов кальция, что снизило прочность силикатного кирпича.

По сравнению с прочностью образцов силикатного кирпича на основе известково-кремнеземистого вяжущего, прочность образцов с использованием добавки молотого боя силикатного кирпича снижается на 32 %, образцов с добавкой отхода сахарного производства – на 27 %, образцов с комплексной добавкой (бой силикатного кирпича и отход сахарного производства) – на 37 %, то есть негативное влияние каждой из добавок усиливается при их совместном применении. Прочность образцов силикатного кирпича с добавкой отхода фармацевтического производства снизилась на 37 %.

Интересный результат получен при введении в состав сырьевой смеси доменных шлаков. Исходя из фазового состава шлаков, ожидалось, что лучшие прочностные характеристики должны показать образцы силикатного кирпича, в состав которых вводился гранулированный, а не отвальный шлак, что связано с большим запасом внутренней энергии стекловидной фазы гранулированного шлака.

Данное предположение подтвердилось лишь в случае, когда молотыми шлаками заменялась половина извести в составе вяжущего, а отход производства мелющих тел не вводился. Прочность образцов на гранулированном шлаке в данном случае составила 13 МПа, на отвальном шлаке – 11 МПа (снижение прочности по сравнению с образцами на известково-кремнеземистом вяжущем, соответственно на 32 % и на 47 %).

При введении молотых доменных шлаков в состав вяжущего одновременно с кремнеземистой добавкой-отходом, при различном процентном содержании шлаков, во всех случаях более высокий результат прочности при сжатии показали образцы силикатного кирпича, в состав которых вводился отвальный, а не гранулированный шлак. Вероятно, это можно объяснить наличием в составе вяжущего активной кремнеземистой добавки отхода производства мелющих тел для шаровых мельниц.

Добавка к вяжущему гранулированного шлака, взамен половины извести, не улучшила прочностных характеристик готовых образцов силикатного кирпича, данная добавка снижает их прочность на 21 % по сравнению с образцами на известково-кремнеземистом вяжущем.

Значительный прирост прочности при режиме гидротермальной обработки 0,6 МПа – 6 ч дало введение в состав вяжущего добавки молотого отвального шлака. Данная добавка, в сочетании с добавкой отхода производства мелющих тел и известью, позволила получить образцы силикатного кирпича с прочностью, превышающей прочность безшлаковых образцов на 47 % (образцы состава № 10), на 52 % (№ 8), на 57 % (№ 9).

Таким образом, более эффективной шлаковой добавкой, позволяющей значительно повысить прочностные характеристики силикатного кирпича, оказалась добавка молотого отвального шлака. При соотношении компонентов вяжущего, масс. %:  $CaO$  – 5, отвальный шлак – 6, отход мелющих тел для шаровых мельниц – 10, получены образцы силикатного кирпича с прочностью на сжатие 30 МПа, что уступает прочности известково-песчаных бездобавочных образцов, изготовленных при 0,8 МПа – 8 ч лишь на 9 %.

Анализ прочностных характеристик образцов силикатного кирпича, изготовленных с применением добавки цементной пыли-уноса рукавных фильтров в различных соотношениях, выявил, что введение в состав сырьевой смеси данной добавки значительно повышает прочность образцов:

– образцы состава № 13 показали прочность при сжатии 21 МПа, что на 16 % выше прочности известково-кремнеземистых образцов, изготовленных при режиме обработки 0,6 МПа – 6 ч. Таким образом, добавка пыли-уноса оказалась эффективной сама по себе, что объясняется ее высокой дисперсностью и минералогическим составом – наличием минералов портландцементного клинкера, таких как  $3CaO \cdot SiO_2$ ,  $\beta\text{-}2CaO \cdot SiO_2$ ,  $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ , обладающих гидравлической активностью;

– прочность образцов состава № 12 оказалась максимальной – 36 МПа, что значительно (на 89 %) превышает результат прочности при сжатии образцов силикатного кирпича на известково-кремнеземистом вяжущем, изготовленных при режиме 0,6 МПа – 6 ч и на 9 % выше прочности при сжатии бездобавочных известково-

песчаных образцов, полученных при автоклавной обработке в режиме 0,8 МПа – 8 ч.

Рассмотрим штрих-рентгенограммы образцов силикатного кирпича (рис. 4.4), изготовленных при режиме гидротермальной обработки 0,6 МПа – 6 ч из сырьевых смесей состава №№ 1, 9, 12.

При анализе штрих-рентгенограмм дифракционные максимумы  $\beta$ -кварца [ $d \cdot 10^{-10} = 4,24$  (5), 3,34 (10), 2,45 (5), 2,28 (5), 2,231 (4), 1,813 (9), 1,668 (5), 1,656 (2), 1,539 (9), 1,45 (4), 1,38 (8), 1,372 (9), 1,2852 (6), 1,2535 (7), 1,226 (5), 1,1978 (8), 1,1822 (8), 1,1779 (7), 1,1512 (7) м] из рассмотрения исключались. В песке возможно наличие примеси калиевого полевого шпата  $K[AlSi_3O_8]$  (микроклин): в образце № 1 ( $d \cdot 10^{-10} = 3,248$  м), в образце № 9 ( $d \cdot 10^{-10} = 3,243$  м), в образце № 12 ( $d \cdot 10^{-10} = 3,271$  м) (Приложение Б).

Рассмотрим различия в штрих-рентгенограммах образцов № 1 (рис. 4.4) и № 3 (рис. 4.1), имеющих одинаковый состав, но отличающихся параметрами гидротермальной обработки (0,6 МПа – 6 ч и 0,8 МПа – 8 ч соответственно). Сравнение интенсивности дифракционных максимумов на рис. 4.1 – 3 и рис. 4.4 – 1 показало, что при снижении параметров обработки до 0,6 МПа – 6 ч, интенсивность дифракционных максимумов снижается, что указывает на уменьшение количества и размеров кристаллов новообразований.

На штрих-рентгенограмме образца состава № 1 (рис. 4.4 – 1) появляется  $Ca(OH)_2$  ( $d \cdot 10^{-10} = 1,673; 1,70; 1,933; 2,629; 4,927$  м), отсутствующий на рис. 4.1 – 3. На штрих-рентгенограмме образца № 1 идентифицируется  $C_2SH(II)$  ( $d \cdot 10^{-10} = 1,845; 2,71; 3,038$  м),  $C_2SH(C)$  ( $d \cdot 10^{-10} = 1,899; 2,7$  м).

На штрих-рентгенограмме образца состава № 9 (с добавкой отвального шлака) отсутствуют максимумы портландита. Шлак и песок могут содержать в качестве примеси анортит ( $d \cdot 10^{-10} = 3,707; 1,875$  м). Идентифицируются гидросиликаты кальция  $CSH(B)$  ( $d \cdot 10^{-10} = 2,811; 3,037$  м),  $C_2SH(II)$  ( $d \cdot 10^{-10} = 2,811; 2,855; 3,037$  м), тоберморит ( $d \cdot 10^{-10} = 1,659; 1,875; 2,811; 2,855; 3,037$  м).

На штрих-рентгенограмме образца состава № 12, содержащего пыль-унос, присутствует  $Ca(OH)_2$  ( $d \cdot 10^{-10} = 2,66; 1,927$  м), гидросиликаты кальция  $CSH(B)$  ( $d \cdot 10^{-10} = 2,774; 3,035$  м),  $C_2SH(II)$  ( $d \cdot 10^{-10} = 2,774; 2,818; 3,035$  м); вероятно наличие ксонотлита ( $d \cdot 10^{-10} = 1,978; 2,096; 3,07$  м).

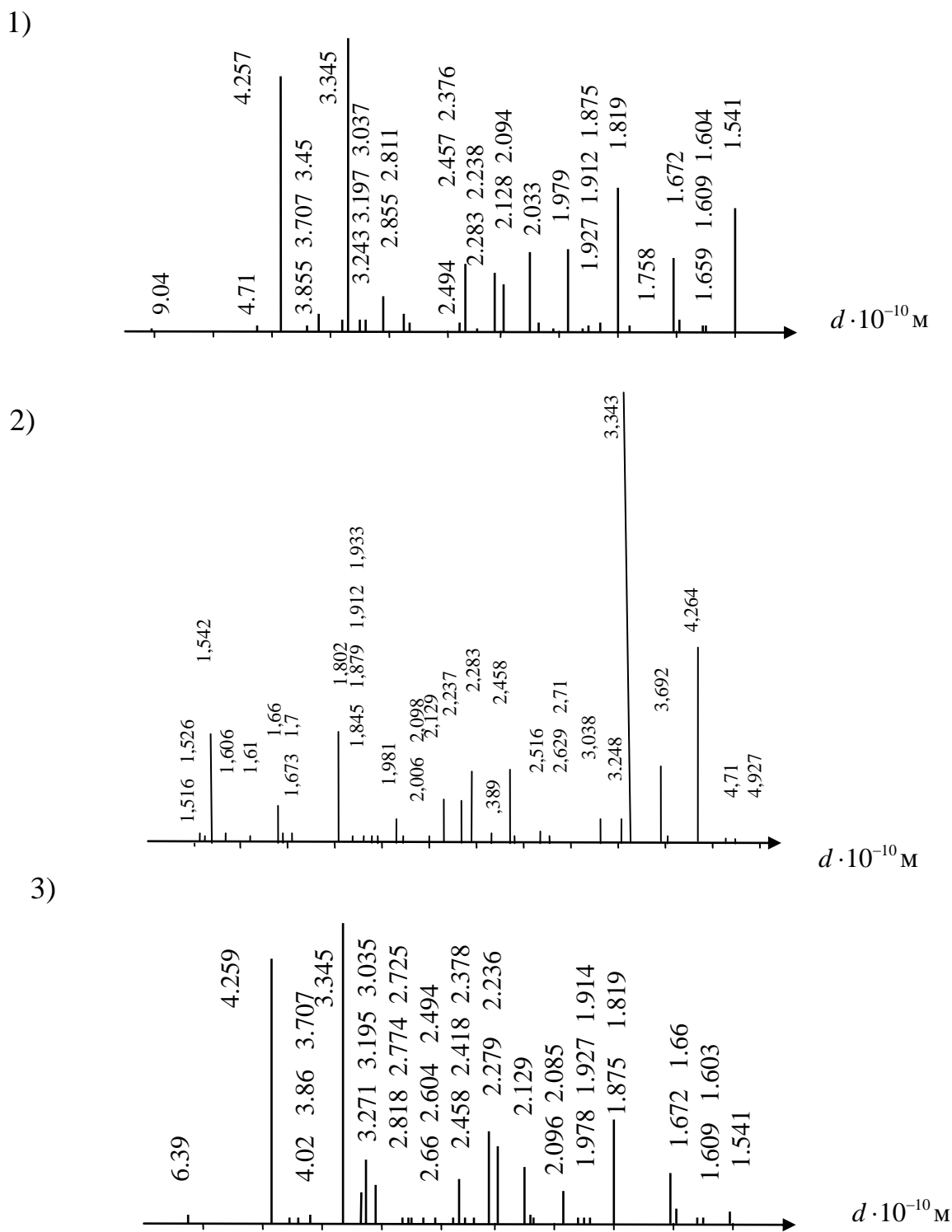


Рис. 4.4 – Штрих-рентгенограммы образцов силикатного кирпича:  
 1 – № 1; 2 – № 9; 3 – № 12 (режим обработки 6 МПа – бч).

Анализ штрих-рентгенограмм показал при сокращенном режиме гидротермальной обработки 0,6 МПа – 6 ч введение в состав сырьевой смеси добавок отвального шлака и пыли-уноса изменяет количественный и качественный состав гидросиликатов кальция. Рассмотренные добавки приводят к образованию большего количества новообразований, на что указывает увеличившаяся интенсивность ( $d \cdot 10^{-10} = 3,035 - 3,038$  м) и появление на штрих-рентгенограммах образцов с добавками максимумов, близких к ( $d \cdot 10^{-10} = 2,8; 2,85$  м), соответствующих ряду низкоосновных гидросиликатов кальция.

На рис. 4.5 представлены результаты дифференциально-термического анализа образцов силикатного кирпича №№ 1, 9, 12, режим гидротермальной обработки 0,6 МПа – 6 ч.

На кривых ДТА присутствуют температурные эффекты, которые с большой долей вероятности можно отнести к фазам: эндотермическая остановка при 120 – 160 °С соответствует  $C_2SH_2$ . Сдвиг температуры указанного эффекта в сторону повышения указывает на повышение степени кристаллизации. На рост количества  $C_2SH_2$  в образцах с добавками указывает увеличение глубины эффекта, которая максимальна на кривой ДТА образца с добавкой пыли-уноса.

Эндоэффект при 190 – 260 °С соответствует тобермориту  $C_5S_6H_5$ , эндоэффект при 600 °С –  $\beta$ -кварцу, эндоэффект при 720 – 740 °С –  $C_2SH(C)$ , при 810 – 860 °С кальциту, экзотермический эффект при 910 °С –  $CSH(B)$ .

На ДТА образца № 12 присутствует сочетание эндотермических эффектов при 410 – 420 °С и при 510 – 530 °С, которые можно отнести к  $C_2SH(A)$ . Эндоэффект при 530 °С на ДТА образцов № 1 и № 12 соответствует дегидратации  $Ca(OH)_2$ ; на кривой образца № 9 с добавкой отвального шлака указанный эффект отсутствует.

На кривой ДТА образца № 12, в составе которого присутствует пыль-унос, наблюдается слабый эндоэффект при 880 °С, который может быть вызван дегидратацией ксонотлита  $C_6S_6H$ .

В результате проведенных рентгенографических и дифференциально-термических исследований образцов силикатного кирпича установлено: введение в сырьевую смесь силикатного кирпича добавок молотого отвального шлака (образец № 9) и цементной пыли-уноса

(образец № 12) приводит к спрогнозированному росту прочности силикатного кирпича (30 МПа и 36 МПа соответственно) при

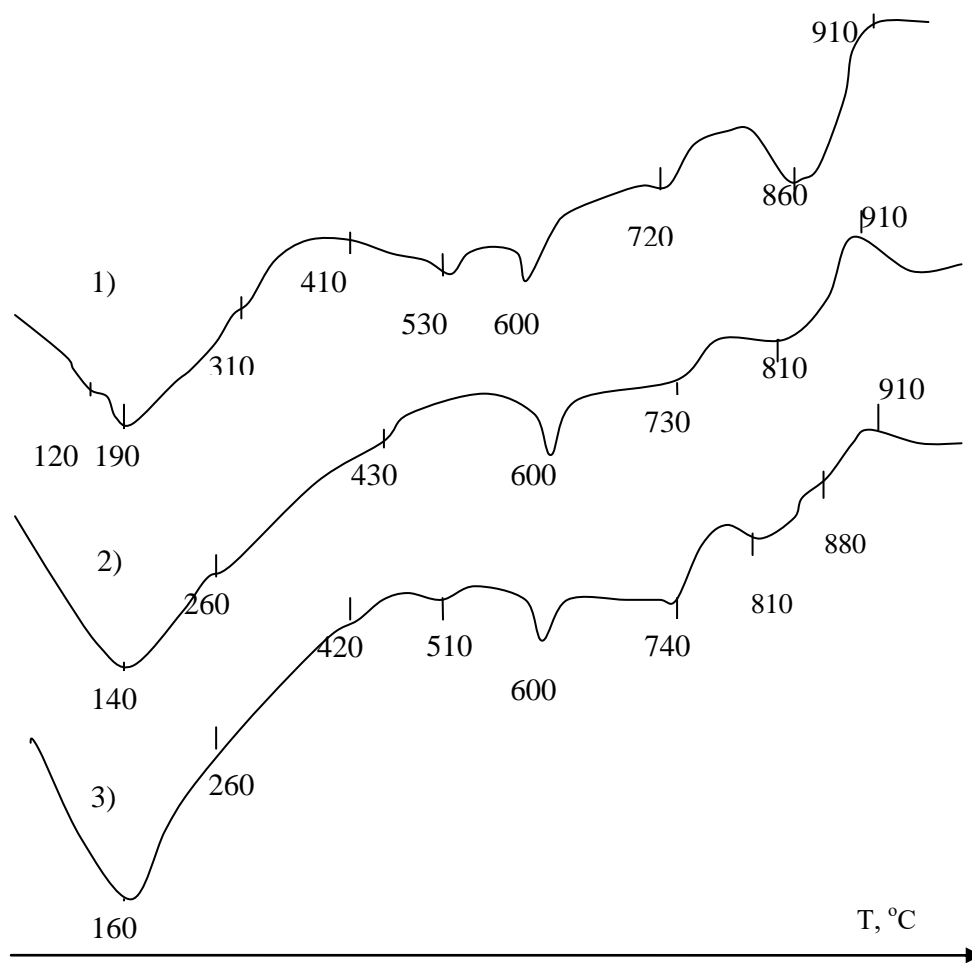


Рис. 4.5 – Кривые ДТА образцов силикатного кирпича, изготовленных при режиме гидротермальной обработки 0,6 МПа – 6 ч: 1 – №1; 2 – №9; 3 – №12.

энергосберегающем режиме гидротермальной обработки (0,6 МПа – 6 ч), обусловленному интенсификацией процесса взаимодействия извести с компонентами сырьевой смеси. Результатом становится кристаллизация большего количества низкоосновных гидросиликатов кальция. Присутствие добавки отхода производства мелющих тел способствует более полному проявлению гидравлической активности таких компонентов сырьевой смеси, как молотый доменный отвальный шлак и пыль-унос.

### 4.3. Влияние добавок-электролитов на параметры гашения извести

Как известно, основным фактором, определяющим механизм гидратации извести, является способность воды диффундировать к зернам извести через слой малорастворимой пленки  $Ca(OH)_2$ . В процессе взаимодействия извести с водой толщина оболочки вокруг зерна извести растет и процесс гидратации замедляется, а затем практически прекращается.

На протекание этого процесса оказывает значительное влияние дисперсность частиц  $CaO$ , температура, при которой происходит гидратация, а также различные добавки, вводимые в воду. Количество тепла, выделяющегося при гидратации, тесно связано с наличием в воде для ее гашения различных добавок (разд. 1.2, рис.1.2).

Одной из причин, изменяющих кинетику гашения извести в присутствии тех или иных добавок, является разрушение пленки  $Ca(OH)_2$  на зернах извести в результате образования более растворимых кальциевых солей, или наоборот, созданием малорастворимых в воде оболочек вокруг частиц извести. В первом случае процесс будет ускоряться, во втором – замедляться [22].

Так, по данным П.П. Будникова и др. [21, 67], добавка  $NaOH$  ускоряет протекание гидратации, но другие авторы [15] указывают на замедление реакции. Такие добавки, как  $K_2CO_3$  и  $MgSO_4$ , замедляют гашение извести [66 – 67], добавки хлоридов металлов повышают растворимость извести за счет образования более растворимых (по сравнению с гидроксидом кальция), солей. Кроме того, сильные электролиты с многовалентными анионами вызывают замедление гидратации, а с одновалентными анионами ухудшают пленкообразование, что, соответственно ускоряет гидратацию. Известно, что растворимость извести повышают добавки кремнезема и глинозема [15].

Так как исследование направлено на то, чтобы установить характер влияния добавок-электролитов на процессы фазообразования в известково-кремнеземистой смеси, представляло интерес предварительно выяснить, как 2 % растворы выбранных добавок ( $NaOH$ ,  $K_2CO_3$ ,  $MgSO_4$ ,  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $MgCl_2$ ,  $CaCl_2$ ,  $BaCl_2$ ,  $AlCl_3$ ) повлияют на скорость и температуру гашения извести. Результаты исследований представлены в табл. 4.4.

Таблица 4.4

Зависимость скорости и температуры гашения извести от вида добавки-электролита

Параметры гашения извести	Электролит								
	$H_2O$	$NaOH$	$K_2CO_3$	$MgCl_2$	$CaCl_2$	$BaCl_2$	$AlCl_3$	$MgSO_4$	$Al_2(SO_4)_3$
Температура гашения, °С	96	64	77	72	85	84	92	60	88
Время гашения, мин.	2	9,5	5,5	2,0	1,0	2,0	1,5	10,5	2,5

Результаты, представленные в табл. 4.4, показали, что температура гашения извести растворами электролитов не превышает температуры ее гашения водой.

Присутствие добавки  $NaOH$  повышает концентрацию ионов  $OH^-$  в растворе. Сохранение неизменной величины произведения растворимости  $Ca(OH)_2$ , обуславливает уменьшение концентрации ионов  $Ca^{2+}$  и, соответственно количества  $Ca(OH)_2$  в растворе и скорости его образования.

Замедление скорости гашения извести в присутствии добавки  $K_2CO_3$  обусловлено образованием малорастворимого  $CaCO_3$  по реакции:  $K_2CO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + 2KOH$ . Произведение растворимости (ПР)  $CaCO_3$  ( $4,8 \cdot 10^{-9}$ ) [111, 112, 113] существенно ниже, чем у  $Ca(OH)_2$  ( $3,1 \cdot 10^{-5}$ ) [114], что приводит к уменьшению  $pH$  и растворению  $Ca(OH)_2$ .

При взаимодействии извести с раствором  $MgSO_4$  возможно протекание реакции:  $Ca(OH)_2 + MgSO_4 \rightleftharpoons CaSO_4 + Mg(OH)_2$ .

Произведения растворимостей  $Ca(OH)_2$ ,  $CaSO_4$  и  $Mg(OH)_2$  равны соответственно  $3,1 \cdot 10^{-5}$ ,  $6,1 \cdot 10^{-5}$  [112] и  $1,2 \cdot 10^{-11}$  [115]. Наименьшее значение ПР имеет  $Mg(OH)_2$ , что приводит к уменьшению  $pH$  и растворению  $Ca(OH)_2$  в еще большей степени, чем при образовании  $CaCO_3$ . После завершения образования  $Mg(OH)_2$  образуется  $CaSO_4$ , что приводит к снижению температуры и времени гашения извести.

Таким образом, и при использовании раствора  $K_2CO_3$  и при использовании  $MgSO_4$  снижается скорость взаимодействия извести с



водой и уменьшается температура гашения, особенно в случае с раствором  $MgSO_4$ .

Вышесказанное объясняет действие добавок растворов  $MgSO_4$ ,  $NaOH$ ,  $K_2CO_3$ , значительно снижающих температуру гашения чистой  $CaO$  с  $96\text{ }^\circ\text{C}$  до  $60\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $64\text{ }^\circ\text{C}$  и  $77\text{ }^\circ\text{C}$ , соответственно. Время гашения извести замедляется приблизительно в 5 раз при гашении извести растворами  $MgSO_4$  и  $NaOH$ , и почти в 3 раза при гашении раствором  $K_2CO_3$ . Таким образом, эти добавки в данном случае выступают замедлителями процессов гидратации извести.

Несколько ускоряет время гашения извести добавка  $Al_2(SO_4)_3$ . По аналогии с приведенным объяснением для  $MgSO_4$  и  $K_2CO_3$ , механизм влияния  $Al_2(SO_4)_3$  следовало бы объяснить на основе образования сульфата кальция  $CaSO_4$ , имеющего меньшую растворимость в воде, чем гидроксид кальция  $Ca(OH)_2$ , табл. 4.5.

Таблица 4.5

Данные о растворимости соединений, образующихся в растворе извести с добавками

Вид добавки электролита	Образующиеся соединения	Растворимость		Значение $PP$	Температура гашения, $^\circ\text{C}$	Время гашения, мин
		г/л	моль/л			
$NaOH$	$NaOH$	1087	21,18	–	64	9,5
	$Ca(OH)_2$	1,6600	$2,50 \cdot 10^{-2}$	$3,1 \cdot 10^{-5}$		
$K_2CO_3$	$CaCO_3$	0,0015	$1,50 \cdot 10^{-4}$	$4,8 \cdot 10^{-9}$	77	5,5
	$KOH$	1124	20,07	–		
$MgCl_2$	$Mg(OH)_2$	0,0120	$2,06 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-11}$	72	2
	$CaCl_2$	745	6,77	–		
$CaCl_2$	$Ca(OH)_2$	1,6600	$2,50 \cdot 10^{-2}$	$3,1 \cdot 10^{-5}$	85	2
	$CaCl_2$		6,77	–		
$BaCl_2$	$Ca(OH)_2$	1,6600	$2,50 \cdot 10^{-2}$	$3,1 \cdot 10^{-5}$	84	2
	$Ba(OH)_2$ [114]	3,8900	6,77	$5,0 \cdot 10^{-3}$		
	$CaCl_2$	–	–	–		
$AlCl_3$	$Al(OH)_3$ (свежеосажд.) [111]	–	–	$6,0 \cdot 10^{-13}$	92	1,5
	$CaCl_2$	–	6,77	–		
$MgSO_4$	$Mg(OH)_2$	0,0120	$2,06 \cdot 10^{-42}$	$1,8 \cdot 10^{-11}$	60	10,5
	$CaSO_4$	2,0360		$6,1 \cdot 10^{-5}$		
$Al_2(SO_4)_3$	$CaSO_4$	2,0360	$1,50 \cdot 10^{-2}$	$6,1 \cdot 10^{-5}$	88	2,5
	$Al(OH)_3$	–	–	$6,0 \cdot 10^{-13}$		

Однако, анализ на основе сравнения их произведений растворимости ( $PP_{CaSO_4} = 6,1 \cdot 10^{-5}$ ,  $PP_{Ca(OH)_2} = 3,1 \cdot 10^{-5}$ ) не подтверждает этого. Произведение концентраций ионов  $Ca^{2+}$  и  $OH^-$  в растворе извести  $[(6,1 \cdot 10^{-5})^{0,5} \cdot (3,1 \cdot 10^{-5})^{0,5} = 4,3 \cdot 10^{-5}]$  меньше, чем произведение растворимости сульфата кальция  $PP_{CaSO_4} = 6,1 \cdot 10^{-5}$ , что исключает выпадение в осадок  $CaSO_4$ . Следовательно, незначительное влияние добавки  $CaSO_4$  на гидратацию извести обусловлено нахождением  $CaSO_4$  в растворе в ионном состоянии. Незначительное ускорение гашения извести связано, очевидно, лишь с уменьшением толщины двойного электрического слоя на частицах извести, и, соответственно, с некоторым ускорением гашения извести на стадии диффузионного отвода продуктов ее растворения за счет сокращения пути диффузии.

Все использованные добавки-хлориды уменьшают температуру гашения извести, в зависимости от вида катиона, практически не изменяя кинетики (времени) гашения. Раствор  $AlCl_3$  уменьшает температуру гашения в наименьшей степени ( $92^\circ C$ ),  $MgCl_2$  – в наибольшей ( $72^\circ C$ ), а растворы  $BaCl_2$  и  $CaCl_2$  – примерно одинаково ( $84^\circ C$  и  $85^\circ C$ ).

Наибольшее влияние  $MgCl_2$  обусловлено невозможностью образования  $CaCl_2$  (связанного с его высокой растворимостью) и образованием  $Mg(OH)_2$ , ПР которого на несколько порядков меньше, чем у  $Ca(OH)_2$ . Наименьшее влияние раствора  $AlCl_3$  обусловлено тем, что в щелочной среде образуются не ионы  $OH^-$ , а ионы  $Al(OH)_4^-$  [105], не являющиеся общими для  $Ca(OH)_2$  и не изменяющие его ионное произведение.

Добавка раствора  $BaCl_2$  уменьшает температуру гашения извести незначительно, что связано с невозможностью образования  $Ba(OH)_2$ , произведение растворимости которого значительно больше произведения растворимости  $Ca(OH)_2$  ( $5 \cdot 10^{-3}$  и  $3,1 \cdot 10^{-5}$  соответственно); в связи с этим состав твердой фазы изменяться не будет. Частично ускоряется гашение за счет некоторого увеличения скорости диффузионного отвода продуктов растворения извести.

Добавка  $CaCl_2$  также не может существенно уменьшить температуру и скорость гашения извести, так как никаких соединений, кроме  $Ca(OH)_2$ , в растворе не возникает. Некоторое увеличение концентрации  $Ca^{2+}$  сразу при введении  $CaCl_2$  в раствор приводит к уменьшению концентрации ионов  $OH^-$ , а следовательно  $pH$  раствора,

приводя к растворению  $Ca(OH)_2$ , что притормаживает скорость гашения извести.

Из данных, представленных в табл. 4.6, видно, что присутствие кремнеземистого отхода существенно влияет на характеристики гашения извести в вяжущем: добавка  $SiO_2$  снижает температуру и время взаимодействия извести в вяжущем с водой – как без добавок, так и с добавками-электролитами.

Таблица 4.6

Зависимость скорости и температуры гашения вяжущего от вида добавки-электролита, состав вяжущего:  $CaO$  – 50 масс. %,  $SiO_2$  – 50 масс. %

Параметры гашения вяжущего	Вид добавки-электролита								
	$H_2O$	$NaOH$	$K_2CO_3$	$MgCl_2$	$CaCl_2$	$BaCl_2$	$AlCl_3$	$MgSO_4$	$Al_2(SO_4)_3$
Температура гашения, °С	57	62	62	68	62	61	77	49	73
Время гашения, мин	3,5	3,5	4,0	1,0	1,0	2,5	1,0	13,5	2,5

Самое значительное снижение температуры, как и в случае использования чистой извести, наблюдается при добавлении раствора  $MgSO_4$ . В процентном отношении температура гашения вяжущего раствором  $MgSO_4$ , по сравнению с его гашением водой, снижается на 14 %. Температура гашения указанным раствором чистой извести снижается на 38 % по сравнению с гашением водой. Скорость реакции при использовании данного раствора снова оказывается минимальной.

Все остальные растворы-электролиты повышают температуру гашения вяжущего, по сравнению с температурой при гашении водой (рис. 4.6).

В ряду хлоридов металлов III группы с ростом заряда ядра атома ( $^{+12}Mg \rightarrow ^{+20}Ca \rightarrow ^{+56}Ba$ ) температура гашения вяжущего снижается.

Максимальное повышение температуры наблюдается в случае использования раствора  $AlCl_3$ , добавка раствора  $Al_2(SO_4)_3$  также приводит к росту температуры.

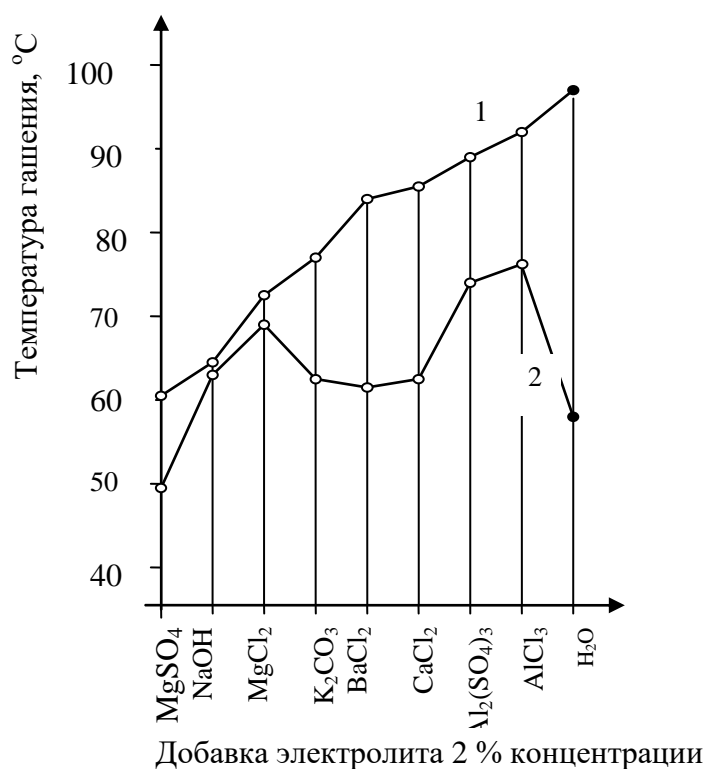


Рис. 4.6 – Влияние добавки электролита на температуру гашения:  
 1 – извести  $CaO$ , 2 – вяжущего ( $CaO$  – 50 масс. %, отход  $SiO_2$  – 50 масс. %).

В ряду выбранных электролитов, кроме раствора  $MgSO_4$ , замедляет скорость гашения только раствор  $K_2CO_3$ . Раствор  $NaOH$  данный показатель не изменяет – возможно потому, что вступает во взаимодействие с кремнеземистой добавкой. Все растворы хлоридов ускорили взаимодействие извести с водой, максимальная скорость гашения наблюдается при добавлении растворов  $MgCl_2$  и  $CaCl_2$ .

Полученные результаты по влиянию добавок электролитов на параметры гашения извести хорошо согласуются с литературными данными [11, 15, 22, 93, 105, 111].

#### 4.4. Влияние добавок-электролитов на режим гидротермальной обработки силикатного кирпича и его физико-механические свойства

В процессе автоклавного твердения известково-песчаных изделий прочность достигается в результате химических реакций между основными компонентами сырьевой смеси – оксидом кальция и кремнеземом песка. Таким образом, большей прочностью будут об-

ладать силикатные изделия, в которых при гидротермальной обработке образовалось большее количество гидросиликатов кальция. Для достижения лучшего результата важно создать условия, которые дают возможность в короткий срок связать в гидросиликаты большую часть введенной в сырьевую смесь извести и получить продукты реакции в кристаллической форме [55].

Анализ литературы показал, что ускорить процессы фазообразования, протекающие в системе  $CaO - SiO_2 - H_2O$ , возможно, вводя в сырьевую смесь добавки растворов электролитов малых концентраций (до 0,5 масс. %). Как было рассмотрено выше, такое влияние добавок-электролитов вызвано несколькими причинами: повышением концентрации гидроксильных ионов в растворе, что смещает равновесие реакции взаимодействия извести с кремнеземом в сторону образования продуктов реакции; ускорением процессов коагуляции коллоидных структур, существующих в системе  $CaO - SiO_2 - H_2O$  (как известно, частицы гидросиликатов кальция обладают линейными размерами порядка 10,0 – 30,0 нм и имеют желатинообразный характер, хотя и являются индивидуальными веществами [38]).

Целью исследований являлась интенсификация процессов образования гидросиликатов кальция в системе  $CaO - SiO_2 - H_2O$ , за счет введения в сырьевую смесь для изготовления силикатного кирпича различных по механизму действия добавок – растворов электролитов. Как было рассмотрено ранее, в качестве добавок-электролитов для увлажнения сырьевой смеси применялись 2 % растворы веществ:  $NaOH$ ,  $K_2CO_3$ ,  $MgSO_4$ ,  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $MgCl_2$ ,  $CaCl_2$ ,  $BaCl_2$ ,  $AlCl_3$ .

Для изготовления образцов силикатного кирпича использовалась сырьевая смесь состава, масс. %: вяжущее – 21, песок – 79. Состав вяжущего, масс. %: известь – 10,5 %, отход производства мелющих тел для шаровых мельниц – 10,5 %. Образцы выдерживались в автоклаве при давлении 0,6 МПа в течении 6 ч.

Готовые образцы испытывались на прочность при сжатии, результаты испытаний представлены в табл. 4.7.

Анализ представленных данных показал, что присутствие добавок растворов хлоридов металлов, а также раствора  $Al_2(SO_4)_3$ , увеличивает водопотребность, что связано с повышением тепловыделения при гидратации извести и более быстрым высыханием сырьевой смеси, в результате чего возникает необходимость в ее дополнительном увлажнении. Увеличение водопотребности может быть также обу-

словлено повышением вязкости смеси из-за коагулирующего действия  $Al_2(SO_4)_3$ , являющегося, как известно, сильным коагулянтном дисперсных систем.

Таблица 4.7

Влияние добавок-электролитов на прочность образцов силикатного кирпича на основе известково-кремнеземистого вяжущего

№ п/п	Состав смеси, масс. %			Добавка-электролит (2 % раствор)	Количество раствора электролита, масс. %	Режим обработки		Предел прочности при сжатии, МПа
	вяжущее		песок			давление, МПа	время, ч	
	CaO	SiO <sub>2</sub>						
1	10,5	10,5	79	H <sub>2</sub> O	11	0,6	6	19
2	10,5	10,5	79	MgCl <sub>2</sub>	14	0,6	6	34
3	10,5	10,5	79	CaCl <sub>2</sub>	14	0,6	6	27
4	10,5	10,5	79	BaCl <sub>2</sub>	11	0,6	6	27
5	10,5	10,5	79	AlCl <sub>3</sub>	14	0,6	6	38
6	10,5	10,5	79	MgSO <sub>4</sub>	11	0,6	6	17
7	10,5	10,5	79	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	13	0,6	6	22
8	10,5	10,5	79	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	11	0,6	6	17
9	10,5	10,5	79	NaOH	11	0,6	6	19

Введение в сырьевую смесь раствора  $NaOH$  не повлияло на прочность готовых образцов; растворы  $K_2CO_3$  и  $MgSO_4$  не только не увеличили прочностных характеристик, а наоборот, привели к снижению прочности на 10 %.

Добавка раствора  $Al_2(SO_4)_3$  позволила повысить прочность образцов силикатного кирпича на 16 %.

По анионной составляющей, образцы, в состав которых вводились одновалентные ионы  $Cl^-$ , показали большую прочность по сравнению с образцами с добавкой двухвалентного иона  $SO_4^{2-}$ . Все растворы хлоридов металлов позволили повысить прочностные характеристики образцов силикатного кирпича: растворы  $CaCl_2$  и  $BaCl_2$  – на 42 %, раствор  $MgCl_2$  – на 79 %, раствор  $AlCl_3$  – на 100 %. Полученные результаты коррелируют с данными о скорости гидратации и о температуре гашения извести.

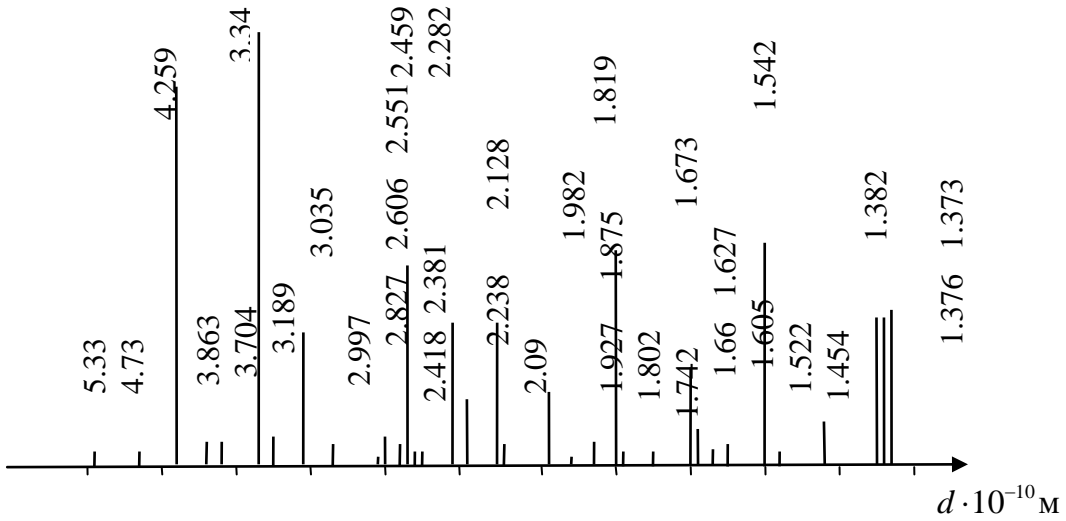
Штрих-рентгенограммы образцов силикатного кирпича, показавших значительное повышение прочности при сжатии после введения в сырьевую смесь растворов-электролитов, представлены на рис. 4.6 – 4.7.

На рентгенограммах по-прежнему проявляются дифракционные максимумы малой, практически одинаковой интенсивности, которые ранее мы связывали с недостаточной чувствительностью рентгенографического метода в области малых интенсивностей дифракционных отражений.

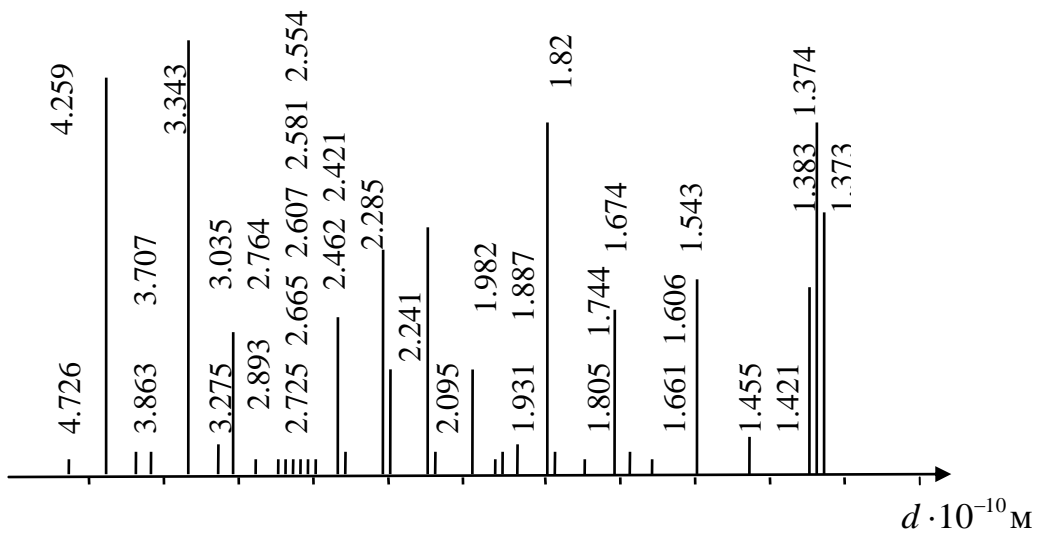
Ранее проведенные исследования были направлены на выбор добавок-отходов производства, рационального соотношения между компонентами и сравнение продуктов твердения, образующихся при общепринятом и энергосберегающем режимах гидротермальной обработки (0,8 МПа – 8 ч и 0,6 МПа – 6 ч, соответственно), поэтому для обоснования выбора материалов и параметров гидротермальной обработки было достаточно прочностных характеристик образцов силикатного кирпича. В связи со сказанным, дифракционными максимумами малой интенсивности при анализе штрих-рентгенограмм пренебрегали. Однако на штрих-рентгенограммах образцов №№2 – 5, в состав которых вводились растворы электролитов  $MgCl_2$ ,  $CaCl_2$ ,  $BaCl_2$  и  $AlCl_3$ , соответственно, переменным фактором был вид катиона, в результате чего проявилось очевидное влияние катиона  $Al^{3+}$ . На штрих-рентгенограмме образца № 5 (рис. 4.5) дифракционные максимумы малой интенсивности, присутствующие на рентгенограммах образцов №№ 2 – 4 практически исчезают, что вызвало необходимость выявления причин изменения характера максимумов малой интенсивности на представленных штрих-рентгенограммах. Такие изменения могут быть обусловлены нахождением в составе сырьевых материалов включений примесей, дающих на рентгенограммах большое количество дифракционных максимумов, близких по интенсивности. Включения примесей могут содержаться в таких компонентах сырьевой смеси, как песок и кремнеземистый отход производства мелющих тел.

Анализ идентификационных характеристик различных соединений [95], показал, что набором дифракционных отражений, близким к набору дифракционных максимумов малой интенсивности на штрих-рентгенограммах (рис. 4.1), обладает калиевый полевой шпат (ортоклаз)  $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ . Наличие этого минерала в молотом при-

а)



б)



в)

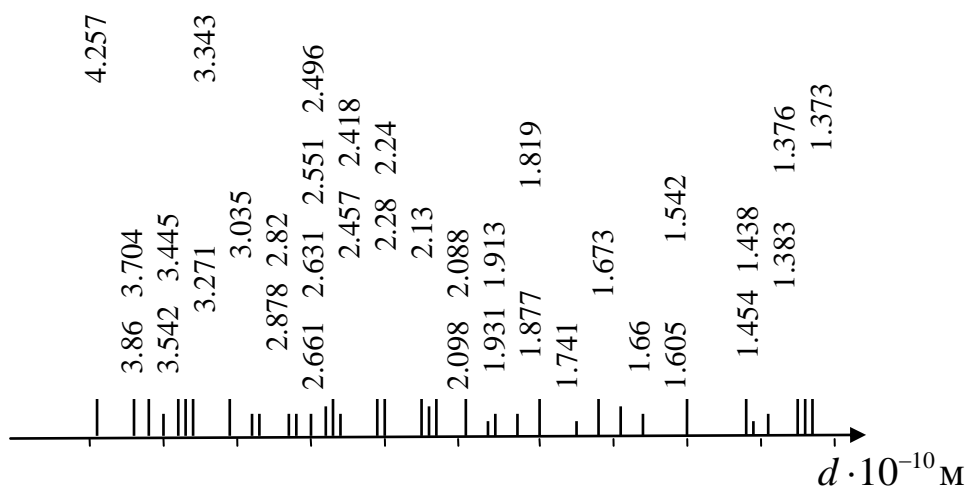


Рис. 4.7 – Штрих – рентгенограммы образцов силикатного кирпича:  
а) образец № 2, б) образец № 3, в) образец № 4.



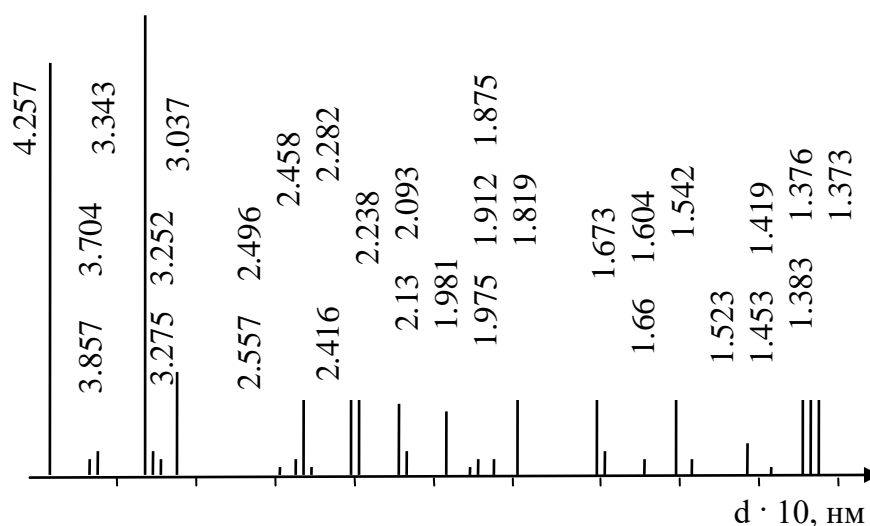


Рис. 4.8 – Штрих – рентгенограмма образца № 5.

родном песке и природной гальке, служащей материалом для производства мелющих тел для шаровых мельниц, является естественным. Среди дифракционных максимумов природного ортоклаза ( $d \cdot 10^{-10} = 2,995$  (7);  $2,929$  (7);  $2,831$  (6);  $2,645$  (6);  $2,534$  (7) м) пять из них находятся в интервале от ( $d \cdot 10^{-10} = 2,56$  м) до ( $d \cdot 10^{-10} = 3,07$  м). На штрих-рентгенограммах образцов с добавками электролитами (рис. 4.7) к ним близки ( $d \cdot 10^{-10} = 2,997$ ;  $2,827$ ;  $2,551$  м) (рис. 4.7, а); ( $d \cdot 10^{-10} = 2893$ ;  $2,665$ ;  $2,554$  м) (рис. 4.7, б); ( $d \cdot 10^{-10} = 2,82$ ;  $2,661$ ;  $2,631$ ;  $2554$  м) (рис.4.7, в). При анализе штрих-рентгенограмм учитывалось, что возможно наложение на дифракционные максимумы гидросиликатов кальция указанных максимумов ортоклаза, а также максимумов  $\beta$ -кварца.

С учетом вышеизложенного, на штрих-рентгенограммах выделены дифракционные отражения, с большой вероятностью идентифицирующиеся с гидросиликатами кальция.

На штрих-рентгенограмме образца № 2 (с добавкой  $MgCl_2$ ) не совпадают с максимумами ортоклаза ( $d \cdot 10^{-10} = 1,522$ ;  $1,605$ ;  $1,627$ ;  $1,66$ ;  $1,74$ ;  $1,802$ ;  $1,927$ ;  $2,09$ ;  $2,238$ ;  $2,418$ ;  $2,606$ ;  $2,827$ ;  $3,035$ ;  $3,189$ ;  $3,704$ ;  $3,863$ ;  $4,73$ ;  $5,33$  м). Увлажнение сырьевой смеси силикатного кирпича приводит к взаимодействию  $Ca(OH)_2$  и  $MgCl_2$  с образованием  $Mg(OH)_2$ , значительно менее растворимого, по сравнению с портландитом (табл. 4.5). Протекание такой реакции подтверждает наличие дифракционных максимумов  $Mg(OH)_2$  ( $d \cdot 10^{-10} = 1,742$ ;  $2,381$ ;

4,73 м). Гидросиликатам кальция соответствуют:  $CSH(B)$  и  $C_2SH(II)$  ( $d \cdot 10^{-10} = 2,827; 3,035$  м), тобермориту ( $d \cdot 10^{-10} = 1,552; 1,66; 1,875; 2,827; 2,997; 3,035$  м).

В связи с наличием в составе сырьевой смеси раствора  $MgCl_2$ , ожидаемым было образование гидроксихлоридов кальция  $3Ca(OH)_2 \cdot CaCl_2 \cdot 12H_2O$ , однако, характерные дифракционные отражения данного соединения отсутствуют.

Анализ штрих-рентгенограммы образца № 3 (с добавкой  $CaCl_2$ ) выявил ( $d \cdot 10^{-10} = 1,606; 1,661; 1,744; 1,805; 2,421; 2,607; 2,725; 2,764; 3,035; 3,275; 3,707; 3,863; 4,726$  м), из них соответствуют портландиту ( $d \cdot 10^{-10} = 1,774; 1,931; 2,665$  м). Максимумы гидрохлоралюмината и гидрооксихлорида кальция отсутствуют – это указывает на то, что ионы  $Cl^-$ , вводимые с добавкой  $CaCl_2$ , в эти гидраты не связываются. В составе продуктов гидратации с большой вероятностью идентифицированы  $CSH(B)$  – ( $d \cdot 10^{-10} = 1,805; 1,877; 2,764; 3,035$  м),  $C_2SH(II)$  – ( $d \cdot 10^{-10} = 1,877; 2,764; 3,035$  м),  $C_2SH(A)$  – ( $d \cdot 10^{-10} = 3,863; 2,893; 2,764; 2,581; 2,554; 1,744$  м).

На штрих-рентгенограмме образца № 4 (с добавкой  $BaCl_2$ ) проанализированы максимумы ( $d \cdot 10^{-10} = 1,605; 1,66; 1,741; 2,418; 2,631; 3,035; 3,271; 3,445; 3,542; 3,704; 3,86$  м). Идентифицированы портландит ( $d \cdot 10^{-10} = 1,741; 1,931; 2,631$  м) и гидросиликаты кальция –  $CSH(B)$  и  $C_2SH(II)$  ( $d \cdot 10^{-10} = 1,877; 2,82; 3,035$  м);  $C_2SH(A)$  ( $d \cdot 10^{-10} = 1,741; 2,418; 2,631; 2,82; 2,878; 3,542$  м).

На штрих-рентгенограмме образца № 5 (с добавкой  $AlCl_3$ ) проанализированы дифракционные максимумы ( $d \cdot 10^{-10} = 1,419; 1,453; 1,523; 1,975; 1,912; 1,875; 2,093; 2,416; 2,496; 2,557; 3,037; 3,252; 3,275; 3,707; 3,857$  м). С некоторой долей вероятности в песке присутствует гексагональный анортит  $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2H_2O$  ( $d \cdot 10^{-10} = 1,875; 3,704$  м), являющийся примесью. Из гидросиликатов кальция с большой долей вероятности определяется ксонотлит  $C_6S_6H$  ( $d \cdot 10^{-10} = 1,912; 2,093; 3,704$  м). О наличии других гидросиликатов кальция судить не представляется возможным, несмотря на то, что основной максимум гидросиликатов ( $d \cdot 10^{-10} = 3,037$  м) на штрих-рентгенограмме данного образца имеет максимальную интенсивность, однако отсутствуют характерные максимумы в области ( $d \cdot 10^{-10} = 2,8 - 2,9$  м).

Анализ штрих-рентгенограмм образцов силикатного кирпича, изготовленных с применением добавок-электролитов, позволил сде-

лать вывод о том, что в результате добавки растворов хлоридов металлов не образуются оксихлориды кальция.

Добавки растворов хлоридов металлов приводят к изменению состава продуктов гидратации; так, добавки растворов  $CaCl_2$  и  $BaCl_2$  не приводят к полному связыванию портландита в гидросиликаты кальция, на что указывает наличие соответствующих дифракционных максимумов на штрих-рентгенограммах. В продуктах твердения образцов соответствующих составов (№ 3 и № 4) кроме тоберморитоподобных частично закристаллизованных гидросиликатов кальция  $CSH(B)$  и  $C_2SH(II)$  присутствует высокоосновный  $C_2SH(A)$ , в образце № 3 ( $CaCl_2$ ) дополнительно присутствует тоберморит; прочность образцов с добавками  $CaCl_2$  и  $BaCl_2$  составляет 27 МПа.

Добавка к сырьевой смеси растворов  $MgCl_2$  (состав № 2) и  $AlCl_3$  (состав № 5), катионы которых имеют малый радиус (табл. 4.8), вызывает значительный рост прочности – 34 МПа (№ 2) и 38 МПа (№ 5).

Таблица 4.8

Значения ионных радиусов некоторых металлов

Характеристика	Элемент					
	<i>Na</i>	<i>K</i>	<i>Mg</i>	<i>Ca</i>	<i>Ba</i>	<i>Al</i>
Ионный радиус*, ( $\times 10^{-1}$ , нм)	0,98/ 0,95	1,33	0,74/ 0,65	1,04/ 0,99	1,38/ 1,35	0,57/ 0,5

\* Значения ионных радиусов приводятся по Белову и Бокию (верхнее число), по Поллингу (нижнее число) [116].

Рост прочности вызван более полным связыванием  $Ca(OH)_2$  в новообразования и подтверждается отсутствием максимумов портландита на рентгенограммах указанных образцов. Добавка раствора  $MgCl_2$  приводит к появлению на штрих-рентгенограммах всех сильных дифракционных максимумов тоберморита слоистой структуры, сообщающего изделию дополнительную прочность. Добавка раствора  $AlCl_3$  вызывает более полную кристаллизацию новообразований, в продуктах твердения присутствует ксонотлит игольчатой морфологии, армирующий структуру силикатного кирпича, что обеспечивает максимальное увеличение прочности кирпича (38 МПа).

Таким образом, механизм действия добавок растворов  $CaCl_2$  и  $BaCl_2$  заключается в значительном (более, чем в два раза) увеличении концентрации электролита, что способствует концентрационной коагуляции отрицательно заряженных мицелл гидросиликатов кальция и

приводит к ускорению образования между ними и частицами песка (обладающего отрицательным электроповерхностным потенциалом), более прочных электрогомогенных контактов с одним общим гидратированным слоем противоионов  $Ca^{2+}$ , результатом чего становится упрочнение силикатного кирпича с 19 МПа (состав № 1, без добавок) до 27 МПа (составы №№ 3, 4) при параметрах обработки 0,6 МПа – 6ч.

Добавка раствора  $MgCl_2$  вызывает дополнительное уплотнение контактов за счет меньшего радиуса катиона  $Mg^{2+}$ , по сравнению с радиусом  $Ca^{2+}$  (0,074 нм против 0,104 нм), что дает возможность катионам  $Mg^{2+}$  замещать противоионы  $Ca^{2+}$  в контактах с общим слоем противоионов и дает эффект дополнительного упрочнения образцов силикатного кирпича с 19 МПа до 34 МПа.

Добавка раствора  $AlCl_3$  принципиально отличается по механизму действия от вышеперечисленных добавок: высоковалентные катионы  $Al^{3+}$  перезаряжают поверхность частиц  $SiO_2$  в вяжущем и частиц песка-заполнителя с отрицательной на положительную; образуют с гидроксильным ионом  $OH^-$  двухвалентный потенциалопределяющий ион  $Al(OH)_2^{2+}$ , а величина радиуса катиона  $Al^{3+}$  (0,057 нм) имеет минимальное значение в ряду рассматриваемых. В результате прочность силикатного кирпича возрастает в 2 раза с 19 МПа до 38 МПа при режиме гидротермальной обработки 0,6 МПа – 6 ч. Значение прочности 38 МПа превысило прочность образцов силикатного кирпича, изготовленных как на основе известково-кремнеземистого вяжущего (37 МПа), так и на основе известково-песчаного вяжущего (33 МПа) изготовленных при режиме автоклавной обработки 0,8 МПа – 8 ч (табл. 4.1).

Установлена возможность ускорения кристаллизации гидросиликатов кальция при энергосберегающем режиме автоклавной обработки известково-силикатных изделий (0,6 МПа – 6 ч) за счет введения в сырьевую смесь добавок растворов электролитов, приводящих к спрогнозированному росту прочности за счет интенсификации процесса взаимодействия извести с кремнеземом, концентрационной коагуляции новообразований, перезарядки поверхности частиц кремнезема с отрицательной на положительную, что приводит уплотнению контактов с отрицательно заряженной поверхностью гидросиликатов кальция. Добавки-электролиты приводят к изменению состава гидратных фаз и обеспечивают, в дополнение к частично закри-

сталлизованным  $CSH(B)$  и  $C_2SH(II)$ , кристаллизацию пластинок  $C_2SH(A)$ , пакетов слоев тоберморита, а в случае с добавкой раствора  $AlCl_3$  – кристаллизацию ксонотлита игольчатого габитуса.

#### **4.5. Влияние комплексных добавок на режим гидротермальной обработки силикатного кирпича и его прочностные характеристики**

Исследования направлены на разработку комплексной добавки к сырьевой смеси для изготовления силикатного кирпича, которая позволит получить изделия с высокими прочностными характеристиками. Предполагается подбор такого состава комплексной добавки, который включал бы в себя как активные тонкодисперсные добавки промышленных отходов, так и добавки-электролиты. Введение в сырьевую смесь комплексной добавки должно обеспечить максимальные прочностные характеристики изделий за счет рационального соотношения фаз, с учетом их структурно-морфологических особенностей, при сокращенном режиме гидротермальной обработки 0,6 МПа – 6 ч.

Как было установлено в разд. 4.2, наиболее эффективными тонкодисперсными добавками-отходами оказались молотый отвальный шлак и пыль-унос, при условии, что указанные добавки вводятся в сырьевую смесь в состав вяжущего, приготовленного из извести и кремнеземистого отхода; эффективность добавок шлака и пыли-уноса максимальна, если их количестве составляет 6 масс. % от общей массы сырьевой смеси.

С учетом вышесказанного, рассмотрено влияние добавок-электролитов на физико-механические свойства образцов силикатного кирпича, в состав вяжущего которых вводилась добавка молотого отвального шлака или пыли-уноса в указанном количестве. Для увлажнения сырьевой смеси силикатного кирпича применялись 2 % растворы  $NaOH$ ,  $K_2CO_3$ ,  $MgSO_4$ ,  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $MgCl_2$ ,  $CaCl_2$ ,  $BaCl_2$ ,  $AlCl_3$ . Активность известково-шлакового вяжущего составила 23 %. Сформованные из увлажненной сырьевой смеси образцы силикатного кирпича подвергались гидротермальной обработке при давлении 0,6 МПа в течение 6 ч.

Результаты испытаний прочности при сжатии образцов силикатного кирпича, изготовленных с использованием комплексных добавок, состоящие из тонкодисперсных отходов и растворов-электролитов, приводятся в табл. 4.9.

Таблица 4.9

Прочность при сжатии образцов силикатного кирпича, изготовленных с применением комплексных добавок

№№ п/п	Вяжущее, масс. %				Песок, масс. %	Добавка-электролит	Режим обработки		Предел прочности при сжатии, МПа
	известь	отход мелющих тел, $SiO_2$	тонкодисперсная добавка				давление, МПа	время, ч	
			вид добавки	количество					
1	10,5	10,5	–	–	79	–	0,6	6	19
2	5,0	10,0	шлак отвальный	6,0	79	–	0,6	6	30
3	5,0	10,0	пыль-унос	6,0	79	–	0,6	6	36
4	5,0	10,0	шлак отвальный	6,0	79	$MgCl_2$	0,6	6	37
5	5,0	10,0	шлак отвальный	6,0	79	$CaCl_2$	0,6	6	33
6	5,0	10,0	шлак отвальный	6,0	79	$BaCl_2$	0,6	6	33
7	5,0	10,0	шлак отвальный	6,0	79	$AlCl_3$	0,6	6	26
8	5,0	10,0	шлак отвальный	6,0	79	$MgSO_4$	0,6	6	40
9	5,0	10,0	шлак отвальный	6,0	79	$Al_2(SO_4)_3$	0,6	6	37
10	5,0	10,0	шлак отвальный	6,0	79	$K_2CO_3$	0,6	6	18
11	5,0	10,0	шлак отвальный	6,0	79	$NaOH$	0,6	6	17
12	5,0	10,0	пыль-унос	6,0	79	$MgCl_2$	0,6	6	34
13	5,0	10,0	пыль-унос	6,0	79	$CaCl_2$	0,6	6	33
14	5,0	10,0	пыль-унос	6,0	79	$BaCl_2$	0,6	6	25
15	5,0	10,0	пыль-унос	6,0	79	$AlCl_3$	0,6	6	29
16	5,0	10,0	пыль-унос	6,0	79	$MgSO_4$	0,6	6	22
17	5,0	10,0	пыль-унос	6,0	79	$Al_2(SO_4)_3$	0,6	6	33
18	5,0	10,0	пыль-унос	6,0	79	$K_2CO_3$	0,6	6	10
19	5,0	10,0	пыль-унос	6,0	79	$NaOH$	0,6	6	11

Анализ представленных данных показал, что характер воздействия выбранных добавок-электролитов различен и связан с природой тонкодисперсной добавки отхода, вводимой в сырьевую смесь. Так, образцы, изготовленные из сырьевых смесей с добавками отвального шлака и пыли-уноса (но без добавки-электролита) показали значительный прирост прочности на сжатие, по сравнению с образцами кирпича, изготовленными из известково-песчаной смеси.

Причем, прочностные характеристики образцов с добавкой пыли-уноса оказались выше прочностных характеристик с добавкой шлака – 36 МПа и 30 МПа, соответственно. Введение же в сырьевую смесь добавок-электролитов вызвало рост прочности только тех образцов, которые были изготовлены с добавкой доменного отвального шлака.

Прочность всех образцов силикатного кирпича, изготовленных с добавкой цементной пыли-уноса, изначально высокая, после увлажнения сырьевой смеси растворами электролитов, снизилась, по сравнению с первоначальной.

Ожидаемо низкой (на основании исследований, рассмотренных в разд. 4.4) оказалась прочность всех образцов силикатного кирпича с добавкой пыли-уноса, затворенных раствором  $NaOH$  (снизилась, по сравнению с исходной, на 65 %, а прочность образцов с добавкой отвального шлака – на 43 %).

Прочность образцов с добавкой раствора  $K_2CO_3$ , для образцов с добавкой пыли-уноса уменьшилась на 72 %, с добавкой отвального шлака – на 40 %. Таким образом, введение в сырьевую смесь указанных растворов полностью устраняет положительное влияние тонкодисперсных добавок-отходов.

Добавки растворов-электролитов уменьшили прочность образцов силикатного кирпича с добавкой пыли-уноса: раствор  $MgCl_2$  – на 5 %, растворы  $CaCl_2$  и  $Al_2(SO_4)_3$  – на 8 %, раствор  $AlCl_3$  – на 19 %, раствор  $BaCl_2$  – на 31 %, раствор  $MgSO_4$  – на 37 %. Таким образом, можно сделать вывод о том, что не целесообразно вводить выбранные добавки растворов электролитов в сырьевую смесь, содержащую пыль-унос, в связи с их негативным воздействием на прочность изделий.

Анализ прочностных характеристик образцов силикатного кирпича с добавкой отвального шлака показал, что все растворы электролитов, кроме растворов  $NaOH$  и  $K_2CO_3$ , положительно повлияли

на прочность изделий. Так, образцы кирпича на отвальном шлаке, затворенные растворами  $CaCl_2$  и  $BaCl_2$ , показали прирост прочности на 10 %, образцы с добавкой растворов  $MgCl_2$  и  $Al_2(SO_4)_3$  – на 23 %, с добавкой раствора  $MgSO_4$  – на 33 %. Несколько снизилась (на 13 %), прочность образцов, при использовании добавки раствора  $AlCl_3$ . Следовательно, улучшить прочностные характеристики силикатных изделий, в состав сырьевой смеси которых введены добавки тонкодисперсного кремнеземистого отхода и молотого отвального шлака, возможно, увлажняя сырьевую смесь растворами хлоридов  $CaCl_2$ ,  $BaCl_2$ ,  $MgCl_2$ , или сульфатов  $MgSO_4$ ,  $Al_2(SO_4)_3$ . Наиболее эффективной для данного состава сырьевой смеси оказалась добавка раствора  $MgSO_4$ : прочность таких образцов, изготовленных при давлении в автоклаве 0,6 МПа в течение 6 ч, составила 40 МПа. Это превышает прочность известково-кремнеземистых (прочность 37 МПа) и известково-песчаных образцов (прочность 33 МПа), изготовленных при давлении автоклавной обработки 0,8 МПа в течение 8 ч.

В табл. 4.10 представлены результаты испытаний прочности при сжатии образцов, изготовленных с использованием электролитов в качестве добавок к сырьевым смесям, содержащим кремнеземистый отход, молотый доменный отвальный шлак и цементную пыль – унос; режим автоклавной обработки – 0,6 МПа – 6 ч.

Анализ результатов, представленных в табл. 4.10, показал, что для образцов, изготовленных на основе известково-кремнеземистого вяжущего (увлажнение водой), наиболее эффективными добавками-электролитами являются растворы хлоридов металлов, положительно повлиявших на прочность образцов силикатного кирпича. По нашему мнению, растворы-хлориды ускорили процесс связывания портландита в гидросиликаты кальция, что объясняется концентрационной коагуляцией отрицательно заряженных мицелл гидросиликатов кальция, что приводит к уплотнению и упрочнению контактов между ними и поверхностью зерен песка.

Из данных, представленных в табл. 4.8, 4.10, можно сделать вывод о том, что прочность образцов связана с величиной ионного радиуса катиона, входящего в состав электролита. Большой рост прочности наблюдается при увлажнении сырьевой смеси солями, содержащими катионы малого радиуса – такие как  $Mg^{+2}$  и  $Al^{+3}$ . Ион  $Al^{+3}$  обладает высоким зарядом, приводит к образованию потенциалоопределяющего иона и вызывает перезарядку поверхности зерен песка и



коагуляцию отрицательно заряженных мицелл гидросиликатов кальция, в результате чего прочность контактов возрастает и ускоряется формирование кристаллического сростка.

Таблица 4.10

Влияние добавок-электролитов на прочность образцов силикатного кирпича, изготовленных с использованием вяжущих разного состава

Состав вяжущего, масс. %				Предел прочности при сжатии, МПа								
CaO	SiO <sub>2</sub>	вид добавки-отхода	количество	вид добавки - электролита								
				H <sub>2</sub> O	MgCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>	BaCl <sub>2</sub>	AlCl <sub>3</sub>	MgSO <sub>4</sub>	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	NaOH	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
10,5	10,5	–	–	19	34	27	27	38	17	22	19	17
5,0	10,0	шлак отваль-ный	6,0	30	37	33	33	26	40	37	17	18
5,0	10,0	пыль-унос	6,0	36	34	33	25	29	22	33	11	10

По результатам анализа прочности при сжатии образцов на отвальном шлаке можно сделать несколько предположений:

– анализ влияния катионной составляющей показал, что повышение прочности образцов силикатного кирпича происходит в случаях увлажнения сырьевой смеси растворами солей магния, причем, рост прочности вызывают как MgCl<sub>2</sub>, так и MgSO<sub>4</sub> (37 МПа и 40 МПа соответственно), что можно объяснить изоморфизмом катиона Mg<sup>2+</sup> и минералов, входящих в состав шлака, а также встраиванием катиона Mg<sup>2+</sup> малого радиуса в кристаллическую решетку гидросиликатов кальция;

– анализ влияния анионной составляющей выявил, что прочность образцов силикатного кирпича максимальна при использовании сульфатов металлов (добавка Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> – прочность 37 МПа, MgSO<sub>4</sub> – 40 МПа). Добавка растворов хлоридов металлов хотя и приводит к повышению прочности, однако не является такой же эффективной, как добавка сульфатов. Исключение составляет MgCl<sub>2</sub>, в котором, видимо, сказывается положительное влияние катиона Mg<sup>2+</sup>. Полученные результаты можно объяснить сульфатной активацией

шлаков в присутствии щелочей; связыванием катиона  $Ca^{2+}$  в малорастворимый  $CaSO_4$ , выпадающий из раствора, что смещает равновесие реакции взаимодействия между известью и кремнеземом в сторону образования гидросиликатов кальция. Кроме того, сульфаты металлов дают меньшую щелочность в растворах, по сравнению с хлоридами, так как серная кислота является более сильной кислотой по сравнению с соляной.

По нашему мнению, наблюдается синергетическое влияние катиона магния и сульфат-аниона на процессы образования гидросиликатов кальция в известково-шлаковой сырьевой смеси, что вызвано взаимным усилением этого влияния.

По результатам анализа прочности при сжатии образцов, изготовленных на основе цементной пыли-уноса, можно сделать вывод, что применение всех рассмотренных электролитов не оказало положительного влияния на прочностные характеристики силикатного кирпича.

По влиянию анионной составляющей установлено, что в случае увлажнения сырьевой смеси растворами сульфатов металлов, лучший результат по прочности показали образцы с добавкой  $Al_2(SO_4)_3$  (33 МПа). Если же добавлять к данной сырьевой смеси растворы хлоридов металлов, то более эффективной добавкой является раствор  $MgCl_2$  (34 МПа).

С увеличением заряда ядра атома металла в группе ( $_{12}Mg - _{20}Ca - _{56}Ba$ ) прочность образцов с добавкой пыли-уноса уменьшается. Не прослеживается закономерности в изменении прочности при изменении заряда катиона в периоде.

В целом, рассмотрев влияние растворов электролитов на прочностные характеристики образцов силикатного кирпича, в составе которых присутствуют различные добавки промышленных отходов, можно сделать вывод: наибольший прирост прочности на сжатие наблюдается в случае, если катион электролита имеет малый ионный радиус – такими свойствами обладают катионы  $Mg^{2+}$  и  $Al^{+3}$ . По анионной составляющей наибольший эффект дают соли сильных кислот – соляной и серной. Независимо от состава вяжущего, увлажнение сырьевых смесей растворами  $NaOH$  и  $K_2CO_3$  во всех случаях приводит к снижению прочности изделий.

Результаты исследований показали, что не представляется возможным использовать правило аддитивности применительно ко всем

случаям использования добавок-электролитов. Возможно взаимное влияние катионов и анионов электролита, которое может быть связано с различиями в химическом и фазовом составах сырьевой смеси.

Механизм действия эффективных комплексных добавок соответствует принципам концепции направленного фазообразования в продуктах гидратационного твердения комплекса кристаллических соединений, сочетание структурно-морфологических особенностей которых обеспечивает высокие прочностные характеристики материала силикатного кирпича при энергосберегающем режиме гидротермальной обработки.

Исследованиями влияния добавок к сырьевой смеси для силикатного кирпича, интенсифицирующих процессы фазообразования при энергосберегающей гидротермальной обработке, установлено:

– добавка к сырьевой смеси кремнеземистого отхода производства мелющих тел положительно повлияла на прочность образцов силикатного кирпича, что связано с высокой активностью тонкодисперсного  $SiO_2$ ; применение указанной добавки приводит к образованию дополнительного количества гидросиликатов кальция. Наиболее эффективно введение тонкодисперсного  $SiO_2$  в состав вяжущего взамен песка: прочность таких образцов увеличилась на 13 %, по сравнению с образцами без добавки, и составила 37 МПа, при режиме обработки 0,8 МПа – 8 ч;

– введение в состав вяжущего добавки молотого отвального шлака взамен части извести, вызывает рост прочности силикатного кирпича на 57 %, по сравнению с бездобавочными, и составляет 30 МПа, при режиме автоклавной обработки 0,6 МПа – 6 ч. В состав отвального шлака входят минералы, способные проявлять гидравлическую активность в условиях гидротермальной обработки, особенно в присутствии щелочного активатора – извести, что приводит к образованию дополнительного количества гидросиликатов кальция и более полному взаимодействию извести с кремнеземом. Положительное влияние добавки отвального шлака проявляется в присутствии добавки тонкодисперсного  $SiO_2$ , в присутствии которых формируются  $C_2SH(II)$ ,  $CSH(B)$  волокнистой морфологии и пакеты слоев тоберморита и обеспечивают рост прочности силикатного кирпича;

– введение в состав вяжущего добавки цементной пыли-уноса (взамен половины извести) повысило прочность силикатного кирпича на 89 %, по сравнению с образцами без добавок, и составила

36 МПа, при режиме автоклавной обработки 0,6 МПа – 6 ч. Добавка пыли-уноса содержит основные минералы портландцементного клинкера, способных к самостоятельному твердению, что приводит к образованию дополнительного количества новообразований. В присутствии добавки пыли-уноса кристаллизуются фазы  $CSH(B)$ ,  $C_2SH(II)$ , армированные иглами ксонотлита, что вызывает спрогнозированный рост прочности силикатного кирпича;

– добавки к известково-кремнеземистой сырьевой смеси 2 % растворов хлоридов металлов  $MgCl_2$ ,  $CaCl_2$ ,  $BaCl_2$ ,  $AlCl_3$  оказали положительное влияние на прочностные характеристики силикатного кирпича. Наиболее эффективной оказалась добавка раствора  $AlCl_3$ , в результате чего получены образцы с прочностью, превысившей прочность бездобавочных образцов на 100 %, при режиме обработки 0,6 МПа – 6 ч. В присутствии указанных добавок ускорятся процесс связывания портландита в гидросиликаты кальция, что объясняется концентрационной коагуляцией отрицательно заряженных мицелл гидросиликатов кальция и уплотнением контактов с поверхностью зерен песка. Добавки-хлориды приводят к образованию дополнительного количества гидросиликатов кальция, в присутствии раствора  $AlCl_3$  кристаллизуется ксонотлит, обеспечивающий прочность изделий;

– максимальный рост прочности силикатного кирпича, в состав которого вводились добавки промышленных отходов (отход  $SiO_2$ , молотый отвальный шлак, цементная пыль-унос) обеспечивают растворы солей, в состав которых входят катионы с малым ионным радиусом ( $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ) и анионы сильных кислот  $Cl^-$  и  $SO_4^{2-}$ . Не представляется возможным использовать правило аддитивности применительно ко всем случаям использования добавок-электролитов. Возможно взаимное влияние катионов и анионов электролита, которое может быть связано с различиями в химическом и фазовом составах сырьевой смеси;

– комплексная добавка к сырьевой смеси, содержащая молотый доменный отвальный шлак и 2 % раствор  $MgSO_4$ , позволила получить образцы силикатного кирпича максимальной прочности 40 МПа при режиме автоклавной обработки 0,6 МПа – 6 ч. Рост прочности обусловлен сульфатной активацией шлаков в присутствии щелочей; связыванием катионов в малорастворимые соединения ( $Ca^{2+}$  – в  $CaSO_4$  и  $Mg^{2+}$  в  $MgSO_4$ ) и сдвигом равновесия реакции взаимодействия

между  $Ca(OH)_2$  и  $SiO_2$  в сторону образования гидросиликатов кальция; встраиванием катиона  $Mg^{2+}$  малого радиуса в кристаллическую решетку гидросиликатов кальция.

## Глава 5

# КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ CaO – SiO<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O

### 5.1. Оптимизация параметров гидротермальной обработки силикатного кирпича и уточнение его рационального состава

С целью оптимизации параметров гидротермальной обработки силикатных изделий, выполнены исследования образцов силикатного кирпича различного состава, подвергавшиеся обработке в автоклаве при различных режимах. Переменными параметрами режимов гидротермальной обработки являлись давление пара в автоклаве и время выдержки образцов под давлением. В основу исследований был положен режим обработки 0,6 МПа – 6 ч, как отвечающий цели работы, полученные данные о кинетике изменения прочности силикатного кирпича представлены в табл. 5.1. Прочность образцов силикатного кирпича, изготовленных из известково-песчаной смеси без добавок при 0,8 МПа – 8 ч, и составляющая 33 МПа, рассматривалась в качестве эталона (Э).

Анализ представленных результатов показал, что для известково-песчаных образцов силикатного кирпича (эталонного состава) увеличение давления, а, следовательно, и температуры автоклавной обработки, приводит к возрастанию прочности, что, по нашему мнению, связано с ускорением процессов взаимодействия между известью и кремнеземом песка и обусловлено увеличением растворимости кварца и повышением его концентрации в жидкой фазе. Рост температуры приводит к увеличению количества эффективных соударений частиц взаимодействующих компонентов, что увеличивает скорость химической реакции, а также ускоряет процесс диффузии реагентов через коллоидную структуру и кристаллический сросток новообразований.

Замена молотого песка в вяжущем на отход производства мелющих тел (SiO<sub>2</sub>), являющегося важным компонентом разработанных сырьевых смесей, приводит к приросту прочности силикатного кирпича при каждом соответствующем режиме гидротермальной обра-

Таблица 5.1

Результаты испытаний на прочность при сжатии образцов силикатного кирпича, изготовленных при варьiruемом режиме гидротермальной обработки

№№ п/п	Состав сырьевой смеси, масс. %					Элек- тро- лит	Режим			Предел прочности при сжатии, МПа
	вяжущее				песок		дав- ле- ние, МПа	тем- пера- тура, К	вре- мя, ч	
	CaO	песок	отход SiO <sub>2</sub>	отвалыный шлак						
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	10,5	10,5	–	–	79,0	H <sub>2</sub> O	0,8	448	8	33,0
2	10,5	10,5	–	–	79,0	H <sub>2</sub> O	0,6	437	6	9,0
3	10,5	10,5	–	–	79,0	H <sub>2</sub> O	0,6	437	4	7,0
4	10,5	10,5	–	–	79,0	H <sub>2</sub> O	0,6	437	2	4,0
5	10,5	10,5	–	–	79,0	H <sub>2</sub> O	0,4	423	6	8,0
6	10,5	–	10,5	–	79,0	H <sub>2</sub> O	0,8	448	8	37,0
7	10,5	–	10,5	–	79,0	H <sub>2</sub> O	0,8	448	6	30,0
8	10,5	–	10,5	–	79,0	H <sub>2</sub> O	0,8	448	4	24,0
9	10,5	–	10,5	–	79,0	H <sub>2</sub> O	0,8	448	2	17,0
10	10,5	–	10,5	–	79,0	H <sub>2</sub> O	0,8	448	1	13,0
11	10,5	–	10,5	–	79,0	H <sub>2</sub> O	0,6	437	6	19,0
12	10,5	–	10,5	–	79,0	H <sub>2</sub> O	0,6	437	4	16,0
13	10,5	–	10,5	–	79,0	H <sub>2</sub> O	0,6	437	2	14,0
14	10,5	–	10,5	–	79,0	H <sub>2</sub> O	0,4	424	6	14,0
15	10,5	–	10,5	–	79,0	H <sub>2</sub> O	0,2	405	6	6,0
16	10,5	–	10,5	–	79,0	AlCl <sub>3</sub>	0,8	448	6	45,0
17	10,5	–	10,5	–	79,0	AlCl <sub>3</sub>	0,6	437	6	38,0
18	10,5	–	10,5	–	79,0	AlCl <sub>3</sub>	0,6	437	5	28,0
19	10,5	–	10,5	–	79,0	AlCl <sub>3</sub>	0,6	437	4	27,0
20	10,5	–	10,5	–	79,0	AlCl <sub>3</sub>	0,6	437	3	22,0
21	10,5	–	10,5	–	79,0	AlCl <sub>3</sub>	0,6	437	2	18,0
22	10,5	–	10,5	–	79,0	AlCl <sub>3</sub>	0,4	424	6	17,0
23	10,5	–	10,5	–	79,0	AlCl <sub>3</sub>	0,2	405	6	8,0
24	5,0	–	10,0	6,0	79,0	MgSO <sub>4</sub>	0,6	164	6	40,0
25	5,0	–	10,0	6,0	79,0	MgSO <sub>4</sub>	0,6	164	5	28,0

продолжение таблицы 5.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
26	5,0	–	10,0	6,0	79,0	$MgSO_4$	0,6	164	4	17,0
27	5,0	–	10,0	6,0	79,0	$MgSO_4$	0,6	164	3	14,0
28	5,0	–	10,0	6,0	79,0	$MgSO_4$	0,6	164	2	11,0
29	5,0	–	10,0	6,0	79,0	$MgSO_4$	0,4	151	6	12,0
30	5,0	–	10,0	6,0	79,0	$MgSO_4$	0,2	132	6	6,0

ботки. Высокий прирост прочности при повышении давления с 0,2 МПа до 0,4 МПа связан с повышением растворимости кремнезема с ростом температуры и ускорением процессов взаимодействия между известью и  $SiO_2$  в жидкой фазе. Снижение прироста прочности при повышении давления до 0,6 МПа можно объяснить тем, что взаимодействию компонентов сырьевой смеси препятствуют процессы диффузии реагентов через слой новообразований. Последующее увеличение прироста прочности образцов при повышении давления до 0,8 МПа связано с ускорением процессов диффузии при повышении температуры, ускорением кристаллизации зародышей новообразований, переходом метастабильных фаз в стабильные гидросиликаты кальция, а также формированием структуры кристаллического сростка [15, 128]. Что касается влияния времени автоклавной обработки на прочность силикатного кирпича с добавкой  $SiO_2$ , установлено, что в выбранном временном интервале прочность образцов растет с увеличением времени обработки как при давлении 0,6 МПа, так и при давлении 0,8 МПа.

Анализ изменения прочности образцов силикатного кирпича, изготовленных из сырьевой смеси с добавкой  $SiO_2$  в вяжущем и увлажненной 2 % раствором  $AlCl_3$ , показал, что повышение давления на 0,2 МПа в интервале 0,2 – 0,6 МПа вызывает рост прочности при сжатии более чем в 2 раза. Прирост прочности значительно снижается при повышении давления с 0,6 до 0,8 МПа, что указывает на близость завершения процессов фазообразования. Добавка раствора  $AlCl_3$  ускоряет процессы взаимодействия компонентов сырьевой смеси при каждом рассмотренном давлении автоклавной обработки.

Таким образом, добавка к сырьевой смеси раствора  $AlCl_3$  ускоряет кристаллизацию новообразований, придающих изделиям прочность, во всем временном интервале автоклавной обработки. Меха-



низм действия добавки обусловлен повышением растворимости извести в присутствии добавки-электролита, а также перезарядкой поверхности зерен песка с отрицательной на положительную и малым ионным радиусом катиона  $Al^{3+}$ , внедряющимся в кристаллическую решетку гидросиликатов кальция. Катион  $Al^{3+}$  образует с гидроксильной группой  $OH^-$  двухвалентный потенциалопределяющий ион  $Al(OH)_2^{2+}$ , что приводит к укрупнению кристаллических сростков новообразований и к упрочнению контактов между отрицательно заряженными мицеллами гидросиликатов кальция и поверхностью частиц.

Прочность образцов силикатного кирпича, в составе вяжущего которых присутствуют добавки  $SiO_2$  и молотого отвального шлака (сырьевая смесь увлажнена 2 % раствором  $MgSO_4$ ) увеличивается с ростом давления (температуры) автоклавной обработки: при повышении давления с 0,2 МПа (405 К) до 0,4 МПа (424 К) прочность возрастает в 2 раза, резкий набор прочности происходит при повышении давления до 0,6 МПа (437 К) – прочность возрастает более чем в 3 раза. С увеличением времени выдержки изделий в автоклаве интенсивный набор прочности наблюдается во временном интервале от 4 ч до 6 ч. По нашему мнению, это может быть связано с тем, что на ранних стадиях обработки, в основном, образуются гидросиликаты кальция в гелевой фазе и лишь после выдержки более 4 ч начинается переход метастабильных фаз в стабильное кристаллическое состояние с формированием кристаллического сростка.

На рис. 5.1 представлены кривые зависимости изменения прочности образцов силикатного кирпича исследуемых составов от параметров гидротермальной обработки; через ось ординат на уровне предела прочности при сжатии 33 МПа (что соответствует прочности эталонного образца), проведена пунктирная прямая, таким образом, значение прочности 33 МПа, принимаем за требуемое при пониженных параметрах гидротермальной обработки.

Из представленных данных видно, что добавка к вяжущему отхода  $SiO_2$  приводит к значительному ускорению набора ранней прочности: более чем вдвое при 2 ч, 4 ч и 6 ч при давлении 0,6 МПа (кривая 1). Повышение давления в автоклаве до 0,8 МПа вызывает значительный рост прочности во всем рассматриваемом временном интервале и достигает 30 МПа через 6 ч выдержки, что, однако, не превышает прочности эталонного образца силикатного кирпича, состав-

ляющую 33 МПа. Требуемая прочность достигается, причем с превышением, лишь при 8 ч выдержки при давлении 0,8 МПа (кривая 3), однако это не соответствует основной задаче исследований.

Образцы силикатного кирпича, изготовленные из сырьевой смеси с добавками  $SiO_2$  и раствора  $AlCl_3$  (кривая 3), а также из сырьевой смеси с добавкой отвального шлака и раствора  $MgSO_4$  (кривая 4), обеспечивают заданную прочность силикатного кирпича при давлении 0,6 МПа через 6 ч автоклавирования (38 МПа и 40 МПа соответственно, по сравнению с эталонной 33 МПа).

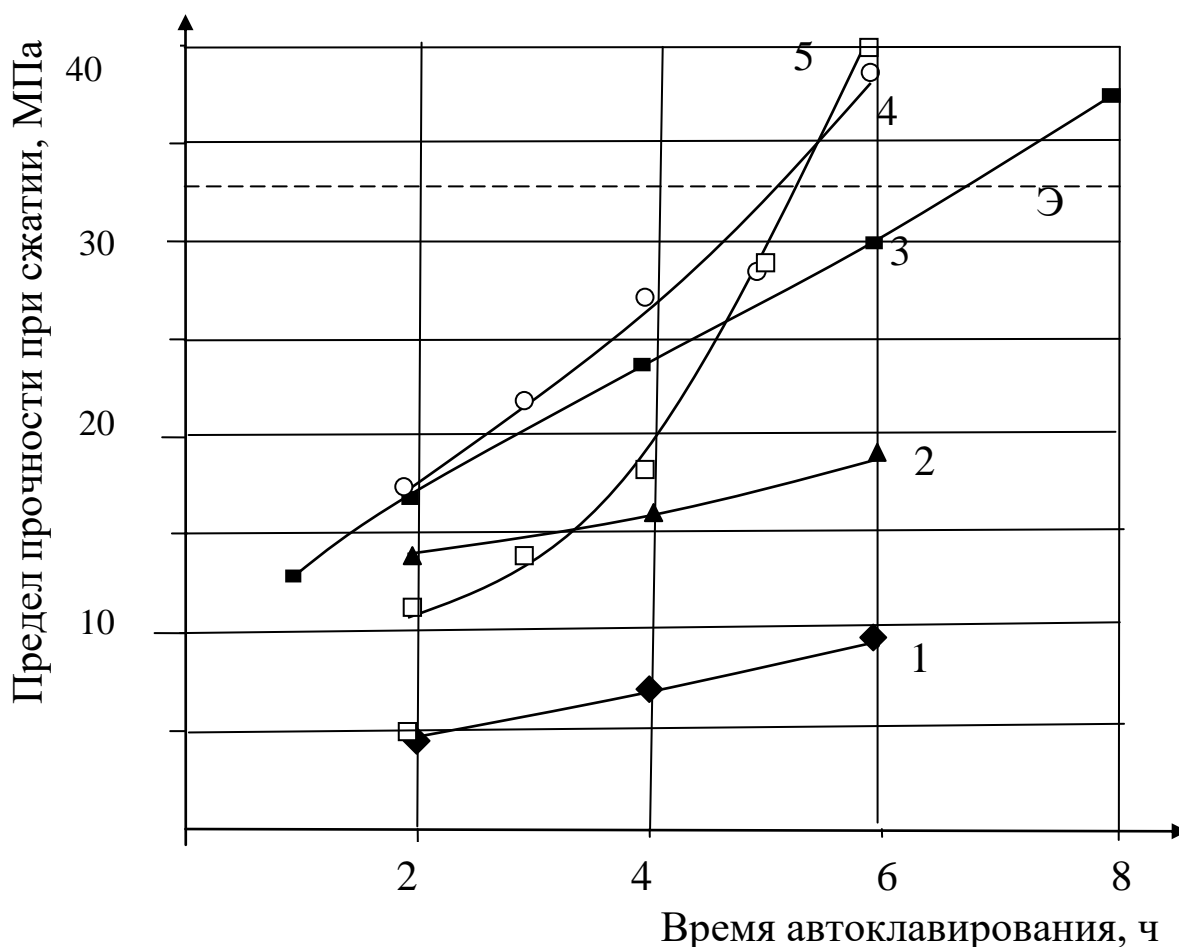


Рис. 5.1 – Изменение предела прочности при сжатии образцов силикатного кирпича от технологических параметров гидротермальной обработки, сырьевая смесь: 1 – без добавок (0,6 МПа); 2 – с добавкой  $SiO_2$  (0,6 МПа); 3 – с добавкой  $SiO_2$  и  $AlCl_3$  (0,8 МПа); 4 – с добавками  $SiO_2$  и  $AlCl_3$  (0,6 МПа); 5 – с добавками шлака и  $MgSO_4$  (0,6 МПа); Э – эталон без добавок (0,8 МПа – 8 ч).

Таким образом, создается запас прочности, что позволяет снизить длительность гидротермальной обработки до 5,2 ч при давлении

обработки 0,6 МПа. Однако, учитывая прочностные свойства силикатного кирпича, изготовленного в условиях производства, в качестве оптимальных параметров гидротермальной обработки принимаем 0,6 МПа – 6 ч.

Проведенные исследования по влиянию добавок-отходов промышленного производства и добавок-электролитов на прочность известково-песчаных изделий, а также исследований по оптимизации режима гидротермальной обработки изделий, позволили определить рациональный состав сырьевой смеси, масс. %:  $CaO$  – 5, отход мелющих тел – 10, молотый доменный отвальный шлак – 6, песок – 79, для увлажнения смеси используется 2 % раствор  $MgSO_4$ . Изменение параметров автоклавной обработки отражено на диаграмме (рис. 5.2).

Предложенный состав сырьевой смеси позволяет получить силикатные изделия удовлетворительной прочности при снижении давления автоклавной обработки на 0,2 МПа, время набора давления в автоклаве снижается на 0,5 ч, время выдержки под давлением – на 2 ч.

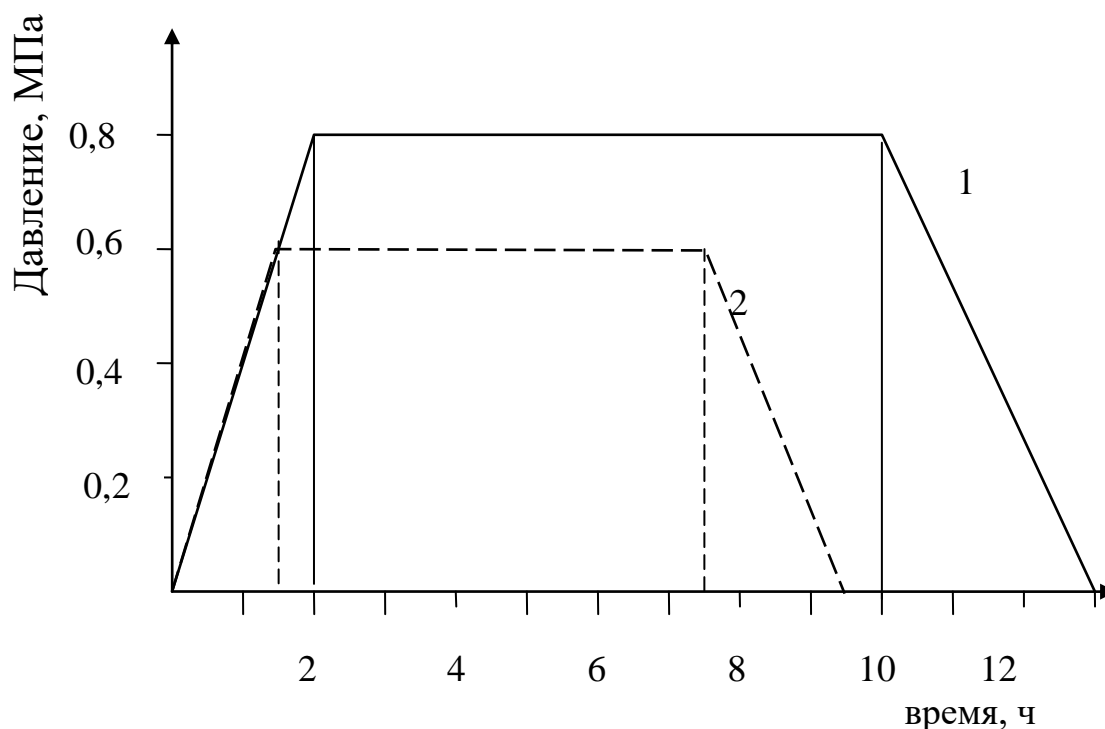


Рис. 5.2 – Диаграмма режимов автоклавной обработки: 1 – общепринятого, 2 – оптимизированного.

Указанное изменение параметров гидротермальной обработки изделий снизит энергетические затраты на изготовление силикатного кирпича, что связано с тем, что наиболее энергоемкими являются процессы подъема давления в автоклаве и выдержка изделий под давлением. Из диаграммы (рис. 5.2) видно, что время набора давления снижается на 0,5 ч (нецелесообразно проводить набор давления в более сжатые сроки, так как это может привести к образованию трещин в изделиях), время выдержки изделий под давлением сокращается на 2 ч.

## **5.2. Кинетические особенности процессов фазообразования в системе CaO – SiO<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O**

Данные о скорости реакций, в том числе твердофазных, важны с точки зрения представлений о возможной полноте превращения реагентов. Кинетика реакций, в конечном счете, определяет объем оборудования и энергетические затраты на производство готового продукта.

Изучение термодинамических особенностей (разд. 3.1), кинетики и способов интенсификации достаточно сложных процессов, протекающих в известково-песчаных смесях при гидротермальной обработке, вызвано стремлением управлять этими процессами в сложных производственных условиях, к регулированию этих условий и улучшению качества готовой продукции.

Кинетика реакций в кристаллических смесях относится к наиболее важным и сложным вопросам их теории. Как любой химический процесс, твердофазовая реакция характеризуется термодинамически и кинетически, а последовательность возникновения новых фаз определяется работой их образования. Наиболее предпочтительно, в кинетическом отношении, образование таких термодинамически вероятных веществ, структура которых близка к структуре исходных соединений или структуре раствора (или расплава), из которых они кристаллизуются. В случае же, если структура термодинамически выгодных продуктов реакции далека от структуры исходных соединений, первыми будут кристаллизоваться промежуточные, термодинамически неустойчивые соединения, которые бу-

дут превращаться в следующие промежуточные соединения, до достижения термодинамического равновесия [80].

Изучению кинетики реакций, протекающих в твердой фазе, положили начало работы Таммана [103] и Яндера [129 – 130]. Тамман, изучая взаимодействие между пластинками оксида меди и вольфрама, установил, что скорость этого процесса можно выразить уравнением:

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{k}{\tau}, \quad (5.1)$$

откуда

$$x = K \ln \tau + C, \quad (5.2)$$

где  $x$  – толщина слоя продукта,

$\tau$  – время,

$K$  – константа, зависящая от свойств реагентов и условий процесса,

$C$  – константа.

Яндер принял за лимитирующую стадию твердофазового процесса диффузию реагента через плоские слои продукта и, с учетом сложности экспериментального определения толщины слоя продукта в порошкообразных смесях, выразил ее через степень превращения реагентов:

$$\left(1 - \sqrt[3]{\frac{100-y}{y}}\right)^2 = K\tau, \quad (5.3)$$

где  $y$  – степень превращения указанного реагента в продукт, %.

Справедливость этого уравнения Яндер подтвердил экспериментально, изучая взаимодействие карбонатов бария или кальция с оксидом кремния, причем степень превращения карбонатов не превышала 40 % при многократном избытке оксида кремния по отношению к карбонату.

В дальнейшем такие авторы, как П.С. Мамыкин и С.Г. Златкин [131], В.Ф. Журавлев [132], Дж. Гильссен и П. Риссильберг [133] использовали уравнения Г. Таммана и В. Яндера для описания собст-

венных экспериментальных данных, находя к ним поправочные коэффициенты, характеризующие особенности того или иного процесса.

По данным П.П. Будникова [100], некоторые исследователи, такие как И.Т. Хоуэрс, Р. Ячич [134] кинетику твердофазных химических реакций пытались описать уравнениями, аналогичными применяемым для гомогенных систем.

На основании вышесказанного можно сделать вывод о существенных неясностях и противоречиях в выявлении кинетических закономерностей твердофазовых реакций, к которым можно отнести и реакции, протекающие в системе  $CaO - SiO_2 - H_2O$ .

Для описания кинетических закономерностей процессов, протекающих в известково-песчаных смесях при гидротермальной обработке, выбран подход Гинстлинга и Броунштейна [135], который, по нашему мнению, точнее описывает состояние реальных систем. Согласно этому подходу, учитывается скорость диффузии не через плоский диффузный слой продукта (как у Яндера), а через слой на поверхности сферических зерен. Эти авторы вывели уравнение зависимости степени превращения покрываемого реагента от первоначального радиуса его зерен и продолжительности процесса, применимое во всем диапазоне изменения степеней превращения:

$$1 - \frac{2}{3}G - (1-G)^{\frac{2}{3}} = \frac{K^2\tau}{R^2}, \quad (5.4)$$

где  $G$  – степень превращения вещества, поверхность которого лимитирует скорость процесса;

$R$  – первоначальный радиус зерен «покрываемого» реагента;

$\tau$  – время;

$K$  – константа, зависящая от свойств реагентов и условий процесса.

Изучены кинетические закономерности процессов фазообразования при гидротермальной обработке образцов силикатного кирпича, изготовленных с применением вяжущего следующего состава, масс. %: известь ( $CaO_{\text{исх.}}$ ) – 6, молотый отвалый шлак – 5, отход мелющих тел для шаровых мельниц – 10; сырьевая смесь затворена 2 % раствором сульфата магния.

Результаты расчета количества свободной извести представлены в табл. 5.2, расчет проводился по формуле:

$$CaO_{св.} = CaO_{исх.} \cdot (1 - G) / G. \quad (5.5)$$

Как видно из данных табл. 5.2, содержание свободной извести, а также величина степени ее превращения, позволяет сделать вывод о том, что взаимодействие между компонентами сырьевой смеси начинается при малых сроках выдержки в автоклаве и малых давлениях.

Результаты кинетических исследований в системе $CaO - SiO_2 - H_2O$						
Температура, К	Давление, МПа	Изотермическая выдержка, ч	Содержание $CaO_{св.}$ , масс. %	Степень превращения $CaO$ , %	Относительная скорость суммарного процесса, $I$	Константа скорости, $tg \alpha \cdot 10^3$
405	0,2	6	2,110	57,8	0,052	1,25
424	0,4	6	1,830	63,4	0,066	2,50
437	0,6	2	1,733	65,4	0,071	4,25
437	0,6	3	0,490	90,2	0,178	
437	0,6	4	0,265	94,7	0,228	
437	0,6	5	0,195	96,1	0,244	
437	0,6	6	0,160	96,8	0,254	
437	0,6	7	0,025	97,1	0,259	
437	0,6	8	0,135	97,3	0,261	
448	0,8	6	0,135	97,3	0,261	5,00

Повышение времени гидротермальной обработки приводит к увеличению степени превращения извести: так, при давлении 0,6 МПа степень превращения извести возрастает с 65,4 % при выдержке образцов в течение 2 ч до 97,3 % при 8 ч. Степень превращения извести увеличивается также с повышением давления (температуры): с 57,8 % при 0,2 МПа до 96,8 % при 0,6 МПа.

Как видно из рис. 5.3, графики зависимости степени превращения извести при давлении в автоклаве 0,6 МПа и 0,8 МПа располо-

жены близко друг к другу, что свидетельствует о близости завершения процессов взаимодействия извести с другими компонентами сырьевой смеси уже при давлении 0,6 МПа.

Аналогичный характер прослеживается и для относительной скорости суммарного процесса  $I$  от температуры и времени выдержки под давлением, рассчитанной по уравнению Гинстлинга – Броунштейна:

$$I = 1 - \frac{2}{3}G - (1 - G)^{\frac{2}{3}}. \quad (5.6)$$

Результаты расчета относительной скорости превращения извести (табл. 5.2) позволяют установить, что скорость реакции на временном отрезке, равном приблизительно 2 ч, возрастает почти линейно, после чего прирост скорости резко снижается, и разница в ее значениях становится минимальной. Повышение температуры в автоклаве приводит к увеличению значений относительной скорости реакции между известью и остальными компонентами сырьевой смеси.

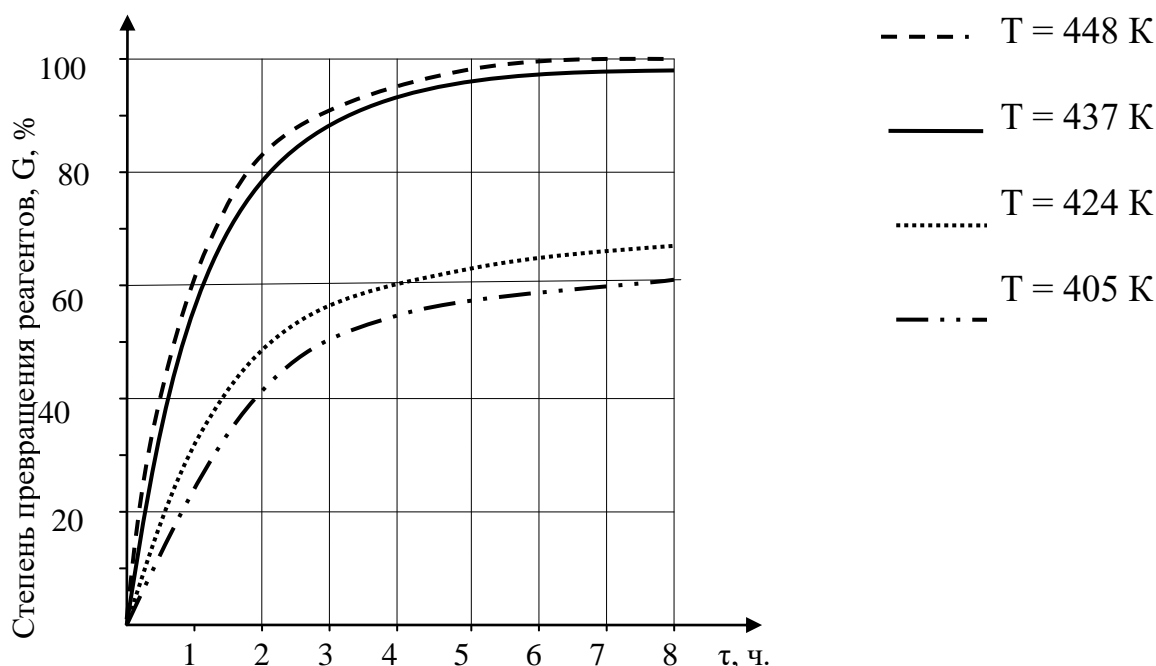


Рис. 5.3 – Зависимость степени превращения реагентов от времени автоклавной обработки.

Результаты расчетов показали, что скорость реакции превращения извести при режиме гидротермальной обработки 0,6 МПа – 8 ч



равна скорости реакции при режиме 0,8 МПа – 6 ч. Эта величина, как и величина степени превращения извести, свидетельствует о том, что процессы превращения извести в гидросиликаты кальция (в выбранной сырьевой смеси) приближаются к завершению при давлении в автоклаве 0,6 МПа.

Скорость превращения извести в гидросиликаты кальция пропорциональна времени реакции:

$$I = k \cdot \tau, \quad (5.7)$$

откуда константа скорости  $k$  равна тангенсу угла наклона касательной прямой к оси абсцисс  $tg\alpha$ :

$$k = I/\tau = tg\alpha. \quad (5.8)$$

Графическая зависимость скорости суммарного процесса превращения извести в гидросиликаты кальция от времени выдержки в автоклаве при разных температурах представлена на рис. 5.4.

Результаты расчета значений  $tg\alpha$  на основе зависимости  $I = f(\tau)$ , позволили установить константу скорости для реакции превращения извести при разных температурах автоклавной обработки. Константа скорости составила:  $k = 1,25 \cdot 10^{-3}$  при температуре 405 К,  $k = 2,5 \cdot 10^{-3}$  при температуре 424 К,  $k = 4,25 \cdot 10^{-3}$  при температуре 437 К,  $k = 5,0 \cdot 10^{-3}$  при температуре 448 К.

Из рассмотренных данных видно, что величины констант скорости увеличиваются по мере повышения температуры, а, следовательно, и давления пара в автоклаве. Полученные данные хорошо согласуются с теоретическими представлениями о том, что константа скорости зависит только от температуры проведения реакции и природы реагирующих веществ и не зависит от концентрации реагентов.

Зависимость константы скорости реакции от температуры выражается уравнением Аррениуса [105]:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (5.9)$$

где  $k_0$  – предэкспонента,  $E$  – энергия активации, кДж/моль,  $R$  – универсальная газовая постоянная, (8,31 Дж/моль К),  $T$  – температура, К.

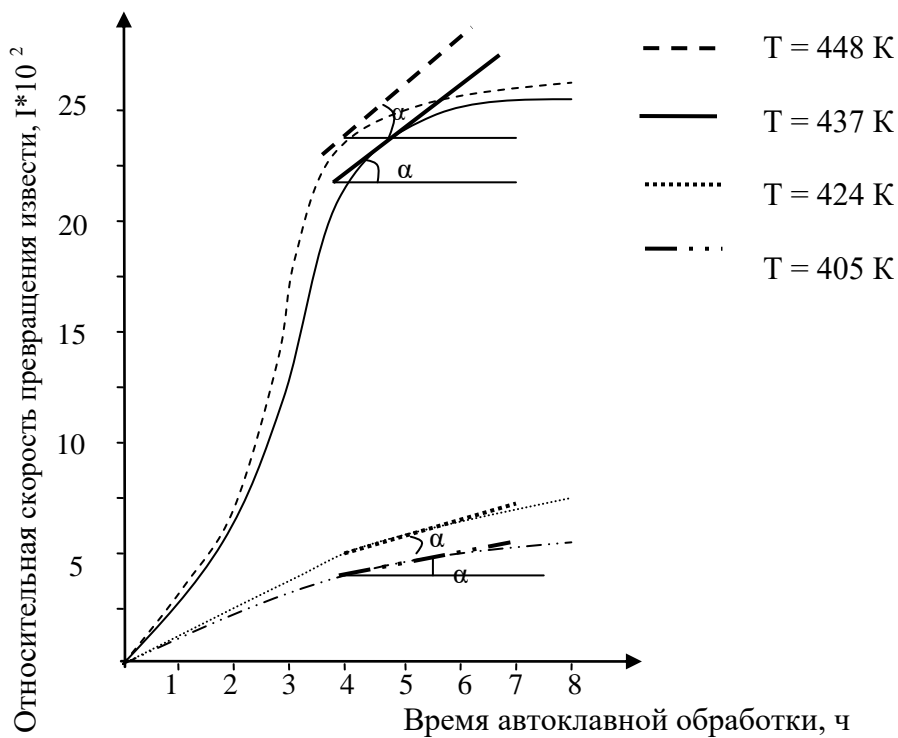


Рис. 5.4 – Относительная скорость суммарного процесса взаимодействия извести с кремнеземом в зависимости от режима гидротермальной обработки

После логарифмирования уравнение 5.9 принимает вид:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{RT}. \quad (5.10)$$

Для построения зависимости  $\ln k = f(1/T)$ , воспользуемся данными табл. 5.3.

На основании зависимости  $\ln k = f(1/T)$  установлено значение  $\ln k$  (рис. 5.5).

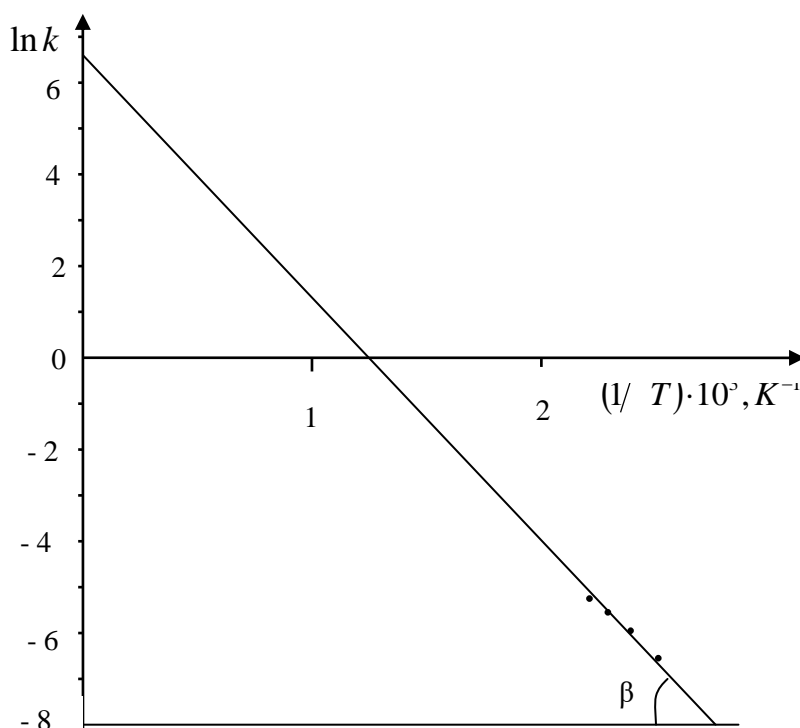
На рис. 5.5 пересечение прямой с осью ординат будет соответствовать  $\ln k_0$ , а тангенс угла наклона будет равным  $-E/R$ :

$$E = -(tg\beta) \cdot R. \quad (5.11)$$

Таблица 5.3

Данные для построения зависимости  $\ln k = f(1/T)$ 

Константа скорости, $k$	$\lg k$	$\ln k$	Температура, К	$1/T, \text{К}^{-1}$
$5,0 \cdot 10^{-3}$	-2,3010	-5,31	448	$2,23 \cdot 10^{-3}$
$4,25 \cdot 10^{-3}$	-2,372	-5,46	437	$2,29 \cdot 10^{-3}$
$2,5 \cdot 10^{-3}$	-2,603	-6,00	424	$2,36 \cdot 10^{-3}$
$1,25 \cdot 10^{-3}$	-2,903	-6,69	405	$2,47 \cdot 10^{-3}$

Рис. 5.5 – Зависимость  $\ln k$  константы скорости от  $1/T$ 

Таким образом, устанавливаем величину энергии активации:

$$E = \left( \frac{14,5}{2,74} \cdot 10^{-3} \right) \cdot R = 44 \text{ кДж/моль}$$

Так же из рис. 5.5 установлено значение  $\ln k_0 = 6,55$ , следовательно, значение предэкспоненты –  $k_0 = 700$ .

Таким образом, константа скорости реакции выражается уравнением:

$$k = 700 \cdot e^{-\left(\frac{44}{RT}\right)} \quad (5.12)$$

На основании проведенных расчетов можно сделать вывод, что процессы фазообразования в рассмотренной системе  $CaO - SiO_2 - H_2O$  протекают за счет реакций в твердой фазе, скорость которых удовлетворительно описывается уравнением Гинстлинга – Броунштейна.

Зависимость скорости реакции от времени, так же, как и величина энергии активации (находящаяся в пределах 20 – 50 кДж/моль), свидетельствуют о диффузионном характере изученных процессов.

С увеличением температуры гидротермальной обработки значение константы скорости увеличивается, причем значения константы скорости при температуре 437 К и 448 К (0,6 МПа и 0,8 МПа соответственно) имеют близкие значения.

Установлено, что процессы превращения извести в новообразование в рассмотренной сырьевой смеси (с использованием добавки молотого доменного отвального шлака и раствора  $MgSO_4$ ) приближаются к завершению при параметрах гидротермальной обработки 0,6 МПа – 6 ч, что позволит снизить давление в автоклаве на 0,2 МПа, а время обработки на 2 ч.

### **5.3. Исследование продуктов гидратации известково-песчаных смесей рациональных составов**

Выполненные исследования по оптимизации состава сырьевой смеси для силикатного кирпича и режима гидротермальной обработки изделий показали, что возможно значительное снижение параметров автоклавной обработки силикатного кирпича за счет использования добавок. В качестве добавок, позволяющих получить изделия при сокращенном режиме обработки без снижения их прочности, установлены следующие добавки: кремнеземистый отход производства мелющих тел шаровых мельниц; этот же отход в сочетании с раствором  $AlCl_3$ ; молотый доменный отвальный шлак в сочетании с раствором  $MgSO_4$ . Образцы силикатного кирпича, изготовленные с использованием указанных добавок при режиме гидротермальной обработки 0,6 МПа – 6 ч исследованы рентгенофазовым, дифференциально-термическим, петрографическим методами и методом электронной

растровой микроскопии. Составы сырьевых смесей и их физико-механические свойства приводятся в табл. 5.4.

Таблица 5.4

Прочность образцов силикатного кирпича варьированного состава

№ п/п	Вяжущее, масс. %				Песок, масс. %	Электролит	Режим автоклавной обработки		Предел прочности при сжатии, МПа
	известь	песок	добавка				давление, МПа	время, ч	
			вид добавки	количество					
1	10,5	10,5	–	–	79,0	$H_2O$	0,6	6	9
2	10,5	–	$SiO_2$	10,5	79,0	$H_2O$	0,6	6	19
3	10,5	–	$SiO_2$	10,5	79,0	$AlCl_3$	0,6	6	38
4	5,0	–	$SiO_2$	10,0	79,0	$MgSO_4$	0,6	6	40
			шлак отвалный	6,0					

Результаты рентгенофазового анализа образцов представлены в разд. 4 (рис. 4.4 и рис. 4.8), для сопоставимости рентгенограммы различных образцов приведены к одинаковой интенсивности максимального дифракционного максимума  $\beta$ -кварца ( $d \cdot 10^{-10} = 3,34$  м), для которого в каждом образце одинакова и является преобладающей.

На представленных штрих-рентгенограммах дифракционные максимумы  $\beta$ -кварца ( $d \cdot 10^{-10} = 1,204; 1,542; 1,234; 1,293; 1,373; 1,383; 1,454; 1,544; 1,66; 1,673; 1,81; 1,981; 2,12; 2,24; 2,28; 2,45; 3,343; 4,26$  м) (прил. Б), преобладают. В связи с чем, для удобства идентификации продуктов твердения и повышения информативности, наиболее интенсивные линии  $\beta$ -кварца удалены, а вновь полученные штрих-рентгенограммы с оставшимися дифракционными максимумами увеличены по вертикали в 7 раз (рис. 5.6).

На скорректированных штрих-рентгенограммах из числа возможных исходных минералов и продуктов гидратации известково-силикатных смесей проанализированы дифракционные максимумы соединений (Приложение Б):  $CaCO_3$ ,  $Ca(OH)_2$ , гиллебрандита

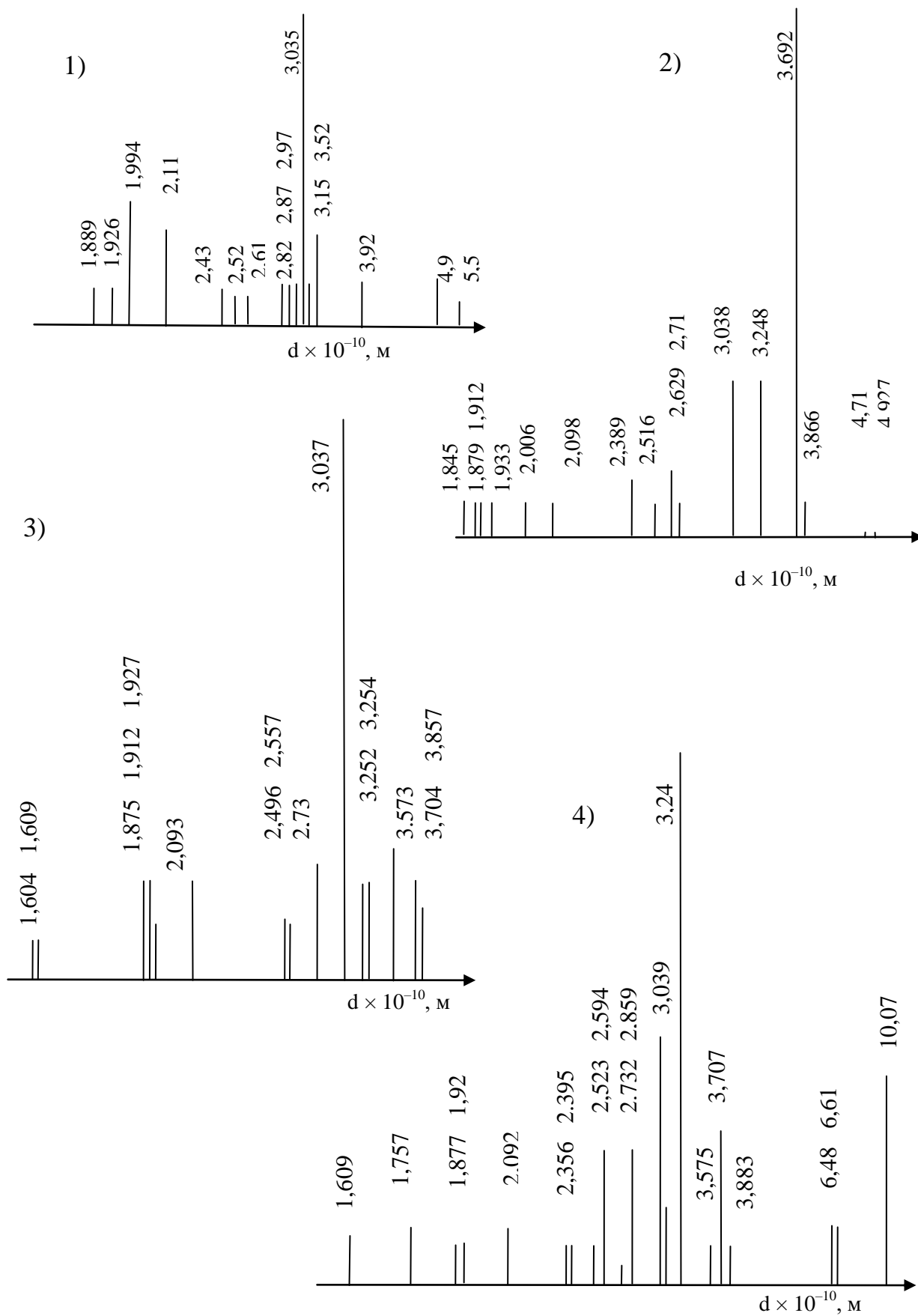


Рис. 5.6 – Скорректированные штрих-рентгенограммы силикатного кирпича составов: 1 – № 1, 2 – № 2, 3 – № 3, 4 – № 4.

$C_2SH(B)$ ,  $C_2SH(C)$ ,  $C_2SH(II)$ , афвиллита  $C_3S_2H_3$ , гиролита  $C_2S_3H_2$ , ксо-  
нотлита  $C_6S_6H$ , тоберморита ( $11,3 \times 10^{-10}$  м)  $C_5S_6H_5$ .

В главе 2 (табл. 2.2, рис. 2.1) представлены результаты физико-химических исследований отвального шлака и установлено, что в его состав входят минералы: геленит ( $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ); мелилит  $Ca_2(Al, Mg, Si)Si_2O_7$ ; окерманит ( $2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ ); метасиликат кальция  $CaO \cdot SiO_2$ , двухкальциевый силикат  $\beta\text{-}2CaO \cdot SiO_2$ ; трехкальциевый силикат  $3CaO \cdot SiO_2$ , способные гидратироваться в условиях гидротермальной обработки. Продуктами их гидратации являются: для мелилита – гидросиликаты кальция тоберморитового типа; для окерманита –  $C_2SH(C)$ ; для  $CaO \cdot SiO_2$  –  $C_2SH(A)$ ; для  $\beta\text{-}2CaO \cdot SiO_2$  и  $3CaO \cdot SiO_2$  –  $Ca(OH)_2$  и гидросиликаты кальция различной основности; для геленита – гидрогеленит  $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ . Рентгенограмма образца состава № 4, в состав которого входит отвальный шлак, проанализированы на наличие дифракционных максимумов продуктов гидратации.

Штрих-рентгенограммы образцов, изготовленных из сырьевых смесей состава № 3 (с добавкой раствора  $AlCl_3$ ) и состава № 4 (с добавкой раствора  $MgSO_4$ ) анализировались дополнительно на наличие дифракционных максимумов этtringита  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$ ; гексагонального гидроалюмината кальция (ГГАК)  $C_4AH_{13}$ , гидроалюмината кальция (ГАК)  $C_2AH_8$ , гидромонульфидоалюмината кальция (ГМСАК)  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ , гидрохлоралюмината кальция (ГХАК)  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$ .

В результате анализа дифракционных максимумов, представленных на рис. 5.6, в образцах №№ 2 – 4 (табл. 5.4) выявлен анортит  $Ca[Al_2Si_2O_8]$ : ( $d \cdot 10^{-10} = 1,879; 3,692$  м) – в образце № 2, ( $d \cdot 10^{-10} = 1,875; 3,704$  м) – в образце № 3, ( $d \cdot 10^{-10} = 1,877; 3,707$  м) – в образце № 4. На штрих-рентгенограмме образца состава № 3 выявлен каолинит ( $d \cdot 10^{-10} = 1,419; 2,496; 3,573$  м), который также может являться примесью в песке.

Расшифровка дифракционных максимумов, представленных на штрих-рентгенограмме образца состава № 1, выявила наличие портландита  $Ca(OH)_2$  ( $d \cdot 10^{-10} = 1,926; 2,61; 3,15; 4,9$  м), а также гидросиликатов кальция  $CSH(B)$  ( $d \cdot 10^{-10} = 2,82; 3,035$  м);  $C_2SH(II)$  ( $d \cdot 10^{-10} = 1,994; 2,82; 2,87; 3,035$  м);  $C_2SH(A)$  ( $d \cdot 10^{-10} = 2,43; 2,87; 3,52; 3,92$  м);  $C_2SH(C)$  ( $d \cdot 10^{-10} = 1,889; 2,69$  м). По результатам рентгенофазового анализа установлено, что при параметрах гидротермальной

обработки 0,6 МПа – 6 ч в известково-песчаной смеси образуются частично закристаллизованные тоберморитоподобные гидросиликаты кальция  $CSH(B)$  и  $C_2SH(II)$ , а также высокоосновные гидросиликаты  $C_2SH(A)$  и  $C_2SH(C)$ , кристаллизующиеся в призматические пластинки или неправильные зерна соответственно.

В образце состава № 2 присутствует портландит ( $d \cdot 10^{-10} = 1,933; 2,629; 4,927$  м), частично закристаллизованный  $C_2SH(II)$  ( $d \cdot 10^{-10} = 1,845; 2,71; 3,038$  м), а также вероятно наличие  $C_2SH(C)$  ( $d \cdot 10^{-10} = 1,879; 2,629$  м). Судя по интенсивности основного дифракционного максимума портландита ( $d \cdot 10^{-10} = 2,69$  м), количество несвязанного  $Ca(OH)_2$  в образце состава № 2 превышает его количество в образце состава № 1; что касается основного максимума тоберморитоподобных гидросиликатов кальция ( $d \cdot 10^{-10} = 3,038$  м), то его интенсивность на штрих-рентгенограмме образца № 2 также снижается, по сравнению с образцом № 1. Добавка  $SiO_2$ , имеющая высокую удельную поверхность, видимо, обусловила уплотнение структуры силикатного кирпича за счет оптимизации гранулометрии сырьевой смеси и обеспечила увеличение прочности кирпича с 9 до 19 МПа (табл. 5.4).

Анализ штрих-рентгенограммы образца состава № 3 выявил отсутствие несвязанного  $Ca(OH)_2$ . Дифракционный максимум 3,037 ( $d \cdot 10^{-10}$ , м), характерный для тоберморитоподобных гидросиликатов кальция, достигает максимального значения именно на рентгенограмме образца состава № 3, что указывает на то, что наибольшее общее количество гидросиликатов кальция образуется в сырьевой смеси рассмотренного состава. Кроме того, на штрих-рентгенограмме присутствуют максимумы ксонотлита ( $d \cdot 10^{-10} = 1,912; 2,093; 3,704$  м).

Добавка 2 % раствора  $AlCl_3$ , сразу на стадии увлажнения сырьевой смеси, в состав которой входит известково-кремнеземистое вяжущее, приводит к перезарядке поверхности частиц песка с отрицательной на положительную за счет специфической адсорбции высоковалентных катионов  $Al^{3+}$  [58]. При последующем образовании в процессе гидротермальной обработки гидросиликатов кальция с отрицательным зарядом поверхности, взаимодействие противоположно заряженных поверхностей приводит к образованию прочных электрогетерогенных контактов между частицами песка и гидросиликатами кальция, упрочнению контактной зоны, результатом чего ста-



новится увеличение прочности силикатного кирпича с 19 МПа до 38 МПа.

В образце № 4, изготовленном с применением отвального доменного шлака и раствора  $MgSO_4$ , не выявлено дифракционных максимумов портландита. Выявлены гидросиликаты кальция:  $CSH(B)$  ( $d \cdot 10^{-10} = 2,859; 3,039$  м);  $C_2SH(II)$  ( $d \cdot 10^{-10} = 2,859; 3,039$  м);  $C_2SH(A)$  ( $d \cdot 10^{-10} = 1,757; 2,356; 2,594; 2,732; 2,859; 3,575; 3,883$  м); гиrolит  $C_2S_3H_2$  ( $d \cdot 10^{-10} = 1,877; 2,859; 3,883$  м).

Кроме рассмотренных, на штрих-рентгенограмме образца состава № 4 наблюдаются дифракционные максимумы, отсутствующие на штрих-рентгенограммах других образцов ( $d \cdot 10^{-10} = 6,48; 6,61; 3,883$  м) – что свидетельствует об образовании новых продуктов гидратации, обусловленном введением в состав вяжущего доменного отвального шлака. Перечисленные дифракционные отражения характерны для несквегонита (гидрокарбонат магния)  $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ , образующегося за счет карбонизации  $Mg(OH)_2$  при  $155^\circ C$  под давлением [136]. Дифракционные максимумы несквегонита ( $d \cdot 10^{-10} = 6,50$  (10);  $3,86$  (9);  $2,61$  (7);  $2,51$  (7);  $1,92$  (7);  $1,79$  (6) м) [96], эти данные подтверждает Клопрогг, согласно которому несквегону соответствуют ( $d \cdot 10^{-10} = 6,506$  (70),  $3,855$  (100),  $3,033$  (22),  $2,510$  (21),  $1,927$  (20) м) [136]. Все перечисленные дифракционные максимумы присутствуют на штрих-рентгенограмме образца № 4, что свидетельствует о наличии несквегонита в значительном количестве.

Следовательно, значительный рост прочности силикатного кирпича с добавкой раствора  $MgSO_4$ , обусловлен увеличением положительного поверхностного заряда частиц шлака на участках, содержащих  $MgO$  (табл. 2.2), за счет достройки кристаллической решетки на этих участках одноименными с ней катионами  $Mg^{2+}$ . В свою очередь это приводит к увеличению количества прочных электрогетерогенных контактов частиц шлака с гидросиликатами кальция и возрастанию прочности кирпича до 40 МПа (табл. 5.4).

Результаты дифференциально-термического анализа представлены на рис. 5.7. Идентификацию термических эффектов на кривых ДТА для соединений  $\beta$ -кварца, гидросиликатов кальция, этtringита  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$ , гексагонального гидроалюмината кальция  $C_4AH_{13}$ , гидромосульфалюмината кальция  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ , гидрохлоралюмината кальция

$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$ , кальцита  $CaCO_3$ , осуществляли на основании данных (Приложение Б).

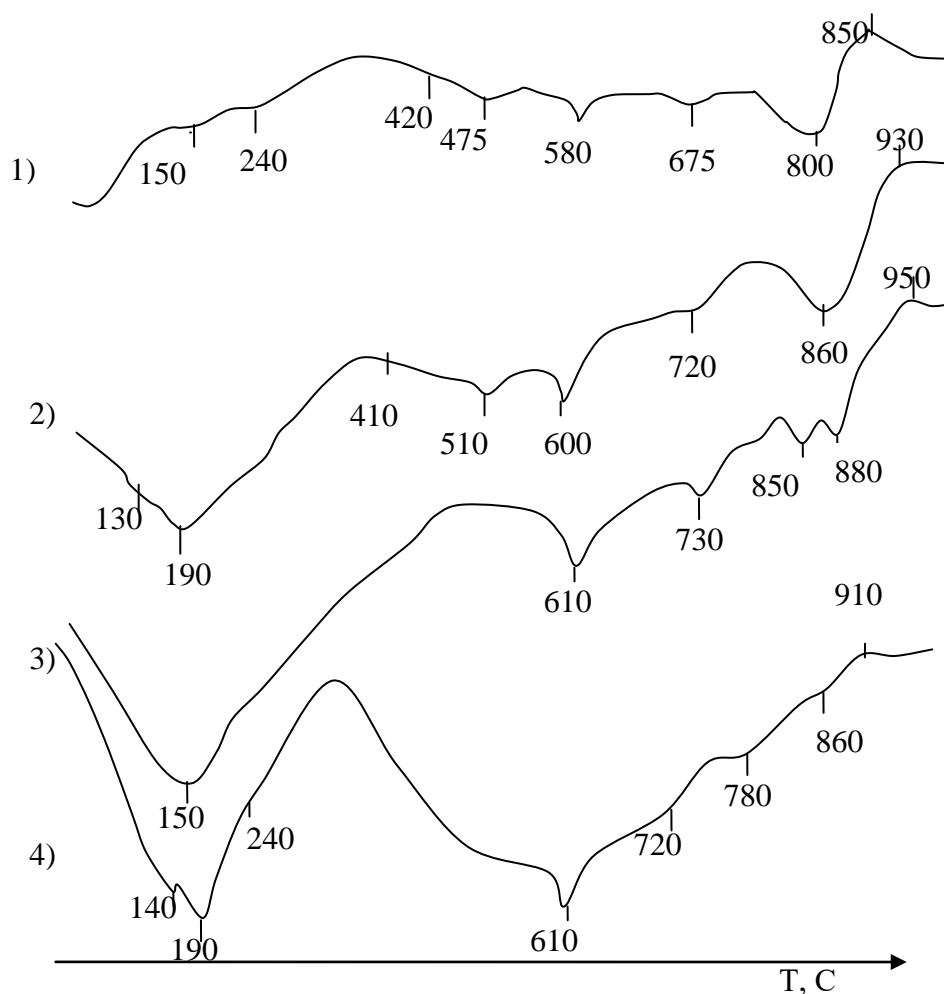


Рис. 5.7 – ДТА образцов рационального состава: 1 – известково-песчаного, 2 – известково-кремнеземистого, 3 – с добавкой  $AlCl_3$ , 4 – известково-шлакового с добавкой  $MgSO_4$ .

Дифференциально-термический анализ образца состава № 1 выявил наличие следующих фаз:  $\beta$ -кварца, которому соответствует эндотермический эффект при  $580^\circ C$ ,  $CaCO_3$  – эндотермический эффект при  $800^\circ C$ , эндотермический эффект дегидратации  $Ca(OH)_2$  при  $475^\circ C$ . Гидросиликатам кальция соответствуют термические эффекты: эндотермический эффект при  $150^\circ C$  –  $C_2SH(II)$ , экзотермический эффект при  $850^\circ C$  –  $CSH(B)$ ,

эндотермические эффекты 420 °С и 475 °С – ступенчатой дегидратации  $C_2SH(A)$ , эндоэффект при 675 °С – дегидратации  $C_2SH(C)$ , сочетание эндоэффекта при 240 °С и экзоэффекта при 850 °С соответствует дегидратации *тоберморита*.

Кривая ДТА образца состава № 2 повторяет практически все тепловые эффекты с некоторым смещением в сторону более высоких температур, что исключает необходимость поиска новых продуктов гидратации. На кривой увеличивается ширина и глубина эндотермического эффекта при 130 – 190 °С, что указывает на образование большего количества продуктов гидратации в гелевой фазе. Температура эндоэффекта дегидратации тоберморита смещается к 190 °С.

На основании результатов анализа можно сделать вывод, что в присутствии добавки отхода  $SiO_2$  образуется большее количество гидросиликатов кальция в гелевой фазе, что приводит к росту прочности силикатного кирпича более чем в 2 раза. Состав образцов № 3 отличается от состава образцов № 2 наличием добавки 2 % раствора  $AlCl_3$ . Высоковалентные катионы  $Al^{3+}$  специфически адсорбируются на потенциалопределяющих ионах  $OH^-$  поверхности зерен песка, перезаряжая ее с отрицательной на положительную и исключая тем самым образование на них поверхностного гексагонального портландита. В результате, известь, растворенная в воде, образует с кремнеземом зародыши высокоосновных гидросиликатов кальция, особенностью структуры которых является то, что группы  $OH^-$  принадлежат *Ca*-октаэдрам [137]. Специфическая адсорбция катионов  $Al^{3+}$  при этом может осуществиться лишь на ионе  $OH^-$ .

В отличие от высокоосновных гидросиликатов кальция перезарядка поверхности низкоосновных гидросиликатов кальция невозможна, так как группа  $OH^-$  в низкоосновных гидросиликатах образуется за счет водорода на кислороде тетраэдра [137]. Специфическая адсорбция катионов  $Al^{3+}$  на анионе  $OH^-$  неосуществима, что связано с преобладанием отталкивающей силы от катиона  $Si^{4+}$  над силой притяжения к аниону  $OH^-$ . В связи с вышесказанным, низкоосновные гидросиликаты возникают беспрепятственно, а образование высокоосновных затруднено. Низкоосновные гидросиликаты кальция характеризуются втрое большей абсолютной величиной равновесного электроповерхностного потенциала  $\psi_{эл}^p$ , по сравнению с высокоосновными (соответственно –0,37 В и –0,11 В [138]), что обусловило

значительное увеличение прочности электрогетерогенных контактов и, следовательно, прочности кирпича.

Термические эффекты на кривой ДТА образца состава № 3 во многом повторяют эффекты на ДТА образцов №№ 1, 2. Различие заключается в значительном углублении эндотермического эффекта при 150 °С, свидетельствующем об увеличении количества частично закристаллизованного тоберморитоподобного  $C_2SH(II)$ ; углубление эндоэффекта при 730 °С, соответствующего высокоосновному гидросиликату  $C_2SH(C)$ , увеличение высоты экзоэффекта, соответствующего  $CSH(B)$ , и смещение его температуры с 930 °С к 950 °С, что указывает на большую степень кристалличности гидросиликата.

Характерной особенностью дифференциальной кривой образца № 3 является отсутствие эндотермических эффектов:  $Ca(OH)_2$  – при 510 °С,  $C_2SH(A)$  – при 410 °С и при 510 °С и тоберморита – при 190 – 240 °С. Эндотермический эффект при 850 °С, соответствующий низкоосновному ксонотлиту  $C_6S_6H$  игольчатой морфологии, также характерен только для этого образца.

Таким образом, результат расшифровки термических эффектов на ДТА состава № 3 (с добавкой раствора  $AlCl_3$ ), полностью подтвердил теоретические представления о механизме действия добавки.

При расшифровке результатов ДТА для образца №4 (отвальный шлак в вяжущем, увлажнение 2 % раствором  $MgSO_4$ ) учитывалось, что в состав шлака входят минералы мелилит  $Ca_2(Al,Mg,Si)Si_2O_7$ ; окерманит  $2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ ; метасиликат кальция  $CaO \cdot SiO_2$ , двухкальциевый силикат  $\beta\text{-}2CaO \cdot SiO_2$  и трехкальциевый силикат  $3CaO \cdot SiO_2$ , из которых при гидротермальной обработке могут образовываться гидросиликаты кальция различной основности и  $Ca(OH)_2$ . В составе шлака также присутствует геленит  $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ , гидратирующийся в условиях гидротермальной обработки в гидрогеленит  $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ , характеризующийся эндотермическим эффектом при 210 – 240 °С. На кривой образца № 4 присутствует эндоэффект при 240 °С, что может указывать на наличие гидрогеленита.

Характер дифференциально-термической кривой указанного образца резко отличается от кривых №№ 1 – 3. Кроме эндотермических эффектов  $\beta$ -кварца при 610 °С и слабого эффекта кальцита при 860 °С, сохраняются термические эффекты гидросиликатов кальция: эндоэффект  $C_2SH(II)$  при 140 °С, эндоэффект тоберморита при

240 °С, эндоэффект  $C_2SH(C)$  смещается с 720 °С до 780 °С, сочетание эндоэффектов гиролита при 140 °С и при 720 °С, экзоэффект  $CSH(B)$  при 910 °С. Для образца № 4 характерно отсутствие эндотермического эффекта портландита при 510 °С.

Обращает на себя внимание сочетание интенсивного эндоэффекта на кривой ДТА образца № 4 при температуре 190 °С с экзоэффектом при 500 – 550 °С, переходящим в эндоэффект при 610 °С. Такое сочетание термических эффектов свидетельствует о карбонизации  $MgO$  в шлаке (1,64 %, табл. 2.2) и образовании при гидротермальной обработке фазы несквегонита  $MgCO_3 \cdot 3H_2O$  (согласно [96], несквегону соответствуют эндоэффекты при 170 – 210 °С, при 400 – 450 °С, при 530 – 600 °С и экзоэффект при 500 – 530 °С).

Таким образом, наличие катионов  $Mg^{2+}$  в растворе привело к достройке ими кристаллической решетки на участках  $MgO$  зерен шлака и на частицах  $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ , возникновению, за счет этого, на их поверхности положительного заряда и образованию прочных электрогетерогенных контактов между указанными фазами и зернами песка, а также, частицами гидросиликатов кальция.

Результаты анализа, полученные на основе дифференциально-термического метода исследования образцов №№ 1 – 4, хорошо согласуются с результатами рентгенофазовых исследований, а также, литературных данных.

На рис. 5.8 представлены петрографические снимки общей микроструктуры образцов силикатного кирпича, выполненные с помощью микроскопа МИН-8 в проходящем свете, при параллельных николях. Обозначения на рисунке: 1 – кварц, 2 – связующая масса, 4 – поры.

Согласно [139], из числа гидросиликатов кальция, возникающих в автоклавном известково-силикатном бетоне, петрографическим методом хорошо идентифицируются только два наиболее распространенных минерала –  $C_2SH(A)$  и ксонотлит. Идентификация гиллебрандита  $C_2SH(B)$  и гиролита  $C_3SH_2$  возможна лишь при достаточно большом размере их кристаллов (толщина иголок или волокон более 1,5 – 2 мкм).

Гидросиликаты кальция  $C_2SH(C)$  и  $CSH(A)$  образуют скрытокристаллические массы. Слоистые гидросиликаты ряда  $C_2SH_2$  –  $CSH(B)$  и тобермориты имеют переменный состав и плохо окристаллизованы. Все это затрудняет идентификацию состава новообразова-

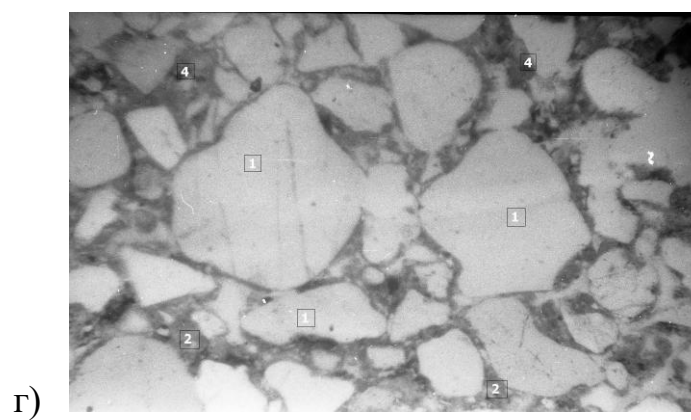
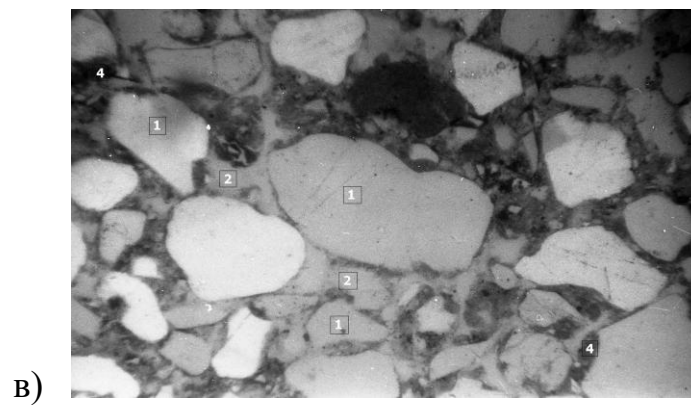
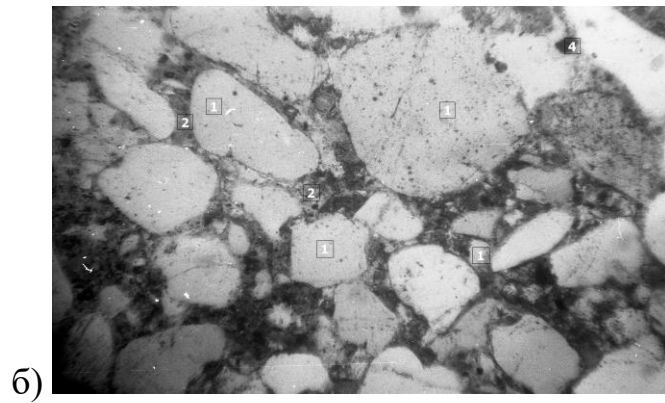
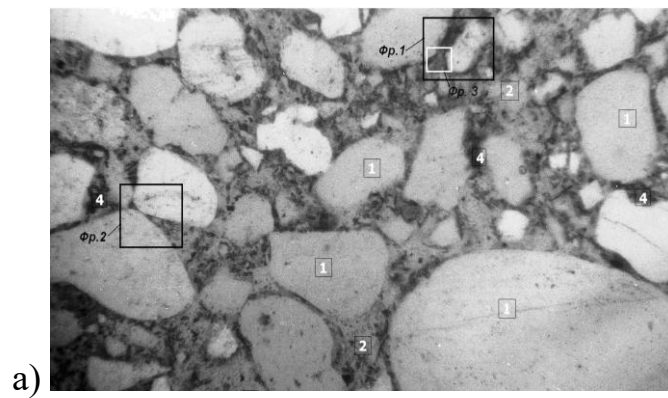


Рис. 5.8 – Общая структура: а) образец № 1, б) образец № 2, в) образец № 3, г) образец № 4 (увеличение  $\times 115$ ).

ний петрографическим методом. Как известно, структура силикатного кирпича, как и других дисперсных материалов, является многоуровневой, состоящей из структурных элементов мезо-, микро-, и субмикроуровня, выделяют также надмолекулярный уровень [8, 140].

Структуру на мезоуровне (мезоструктура) определяют зерна песка, имеющие наиболее крупные размеры и округлую, овальную форму (преимущественно окатанные обломки монокристаллов кварца). Кроме кварца встречаются единичные зерна полевых шпатов (плагиоклазы), глауконит, циркон и другие акцессорные минералы – примеси в песке. Структуру на микроуровне определяют молотые частицы песка и шлака, частицы высокодисперсного кремнезема. Структуру на субмикроуровне определяют продукты гидратации между известью и кремнеземом, а также другими минералами, содержащимися в песке и добавках.

Составы № 1, № 2 и № 3 имеют схожую мезоструктуру, о чем можно судить по раздвижке зерен песка (рис. 5.8, *a - в*) – это определяется одинаковым соотношением между содержанием зерен песка (мезоструктурная составляющая) и вяжущим компонентом (микроструктурная составляющая), которую слагают известь, молотый песок или высокодисперсный кремнезем и вода. Мезоструктура образца № 4 более плотная (рис. 5.8, *г*): толщина прослойки связующей массы между зёрнами песка уменьшилась, что связано с уменьшением содержания извести в исходном составе вяжущего, табл. 5.4. Средний размер зерен песка составляет  $2,4 \cdot 10^{-5}$  м и изменяется в пределах от  $1,3 \cdot 10^{-5}$  м до  $3,5 \cdot 10^{-5}$  м.

В микроструктуре образца № 1 четко выделяются микроструктурные полигональные частицы с острыми углами и резкими краями, а между ними еще более мелкие субмикроструктурные элементы (темные и светлые частицы). Размеры микроструктурных элементов колеблются в интервале от  $4 \cdot 10^{-6}$  м до  $8 \cdot 10^{-6}$  м, что соответствует размерам молотого песка (проход через сито № 008) и свидетельствует о неполном связывании кварца молотого песка в гидросиликаты кальция.

В микроструктуре образца № 2 микроструктурные элементы (частицы высокодисперсного кремнезема), имеют размеры примерно такого же порядка; отличием от микроструктуры образца № 1 являются размытые края с кажущимся непрерывным переходом между

частицами, на границах которых образовались продукты гидратации, что свидетельствует о высокой активности кремнезема.

Микроструктура образца № 3, состав которого отличается от состава образца № 2 наличием химической добавки раствора  $AlCl_3$ , существенно отличается от микроструктуры образца № 2. Размеры частиц кремнезема примерно такие же, но размытость краев отсутствует, достаточно четко разделяются границы песка и продуктов гидратации, наблюдаются очень мелкие иглообразные светлые частицы.

Сказанное подтверждает изложенный выше механизм действия добавки раствора  $AlCl_3$  – специфическую адсорбцию катиона  $Al^{3+}$  на поверхности зерен песка и зародышах высокоосновных гидросиликатов кальция, что предотвращает возникновение поверхностного портландита на зернах песка и исключает возникновение высокоосновных гидросиликатов кальция.

Микроструктура образца № 4 наиболее плотная и однородная, наблюдаются отдельные частицы молотого шлака, входящего в состав вяжущего (проход через сито № 008). Границы между отдельными зернами песка, частицами кремнезема и шлака еще более размыты и трудно различимы, что делает очевидным влияние добавок отвального шлака и добавки  $MgSO_4$  на состав и структуру продуктов гидратации.

Для выявления субмикроструктуры продуктов гидратации на петрографических снимках выделяли фрагменты и последовательно увеличивали их в пределах различимости структурных элементов.

На петрографическом снимке (рис. 5.8, а) образца № 1 выделены фрагменты: фр. 1 (раздвинутый контакт между зернами песка), фр. 2 (плотный контакт между зернами песка) и фр. 3 (фрагмент связки внутри фр. 1).

На рис. 5.9 представлен увеличенный фрагмент № 1, показывающий, что зерна песка окаймлены темным поверхностным слоем новообразований толщиной 50 – 100 мкм, что согласуется с микрофотографией зерна кварца [141].

В зоне плотных контактов слои новообразований сливаются в одну прослойку значительно меньшей толщины, рис. 5.10.

На рис. 5.11 для образцов составов №№ 1 – 4 представлены петрографические фотографии микроструктуры связующего вещества в межзерновом объеме; обозначения: 1 – зерна песка; 3, 5, 6, 7 – характерные зоны продуктов гидратации; 4 – пора; 8 – шлак.



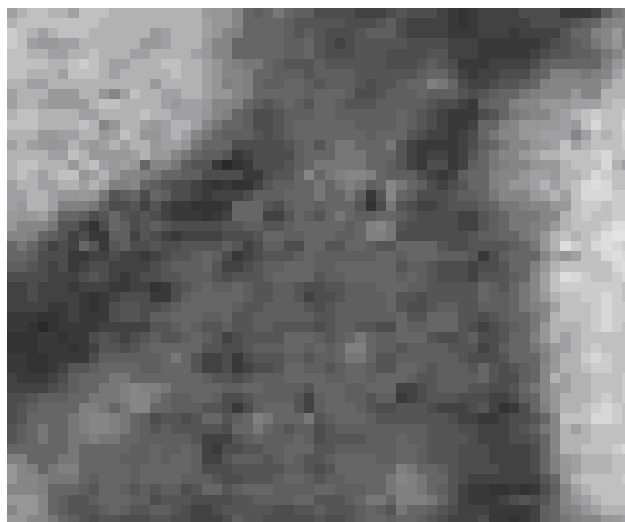


Рис. 5.9 – Увеличенный фрагмент структуры № 1, образец № 1 (рис. 5.8, а),  
увеличение  $\times 2200$ .



Рис. 5.10 – Увеличенный фрагмент структуры № 1, образец № 1 (рис. 5.8, а),  
увеличение  $\times 1840$ .

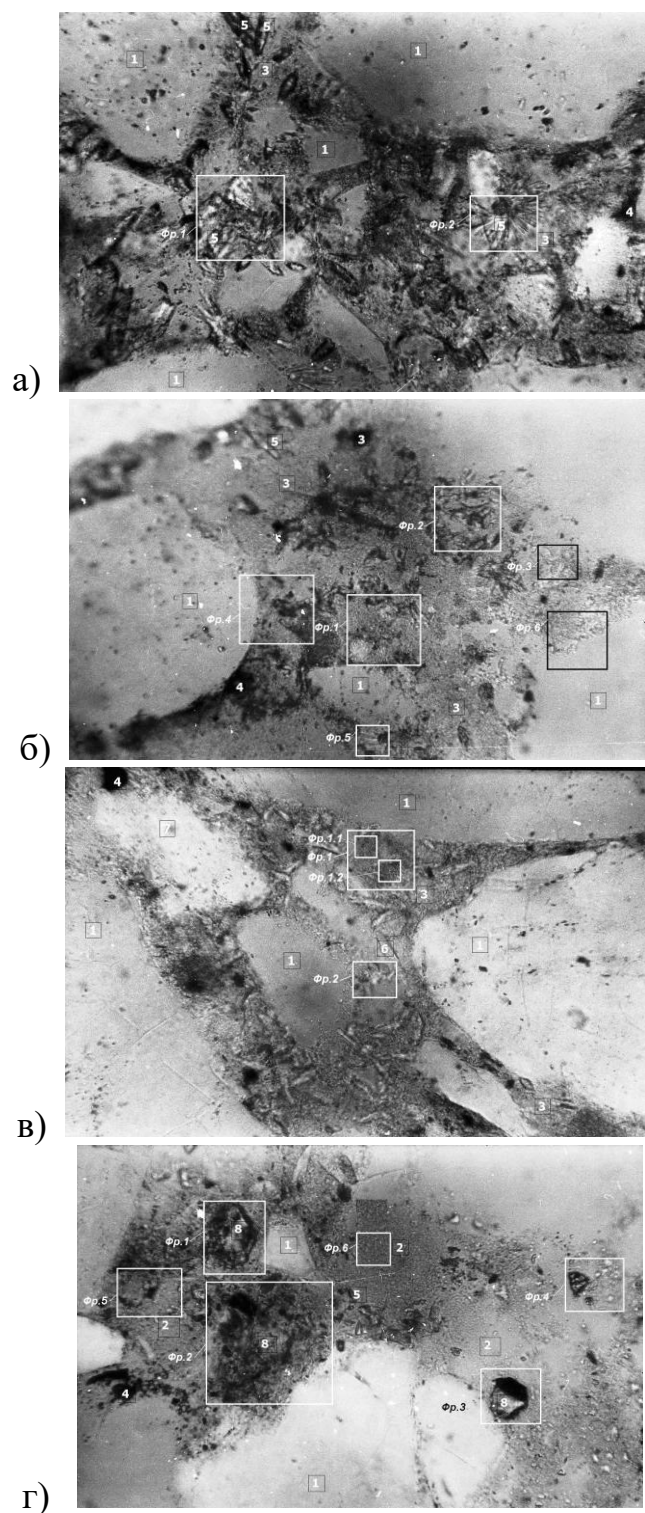


Рис. 5.11 – Микроструктура связки: а) образец № 1, б) образец № 2, в) образец № 3, г) образец № 4 (увеличение  $\times 512$ ).

На рис. 5.11, а образца состава №1 выделены наиболее характерные фрагменты (фр. 1 и фр. 2) субмикроструктуры вяжущего в межзерновом объеме. Из увеличенного изображения субмикроструктуры фрагмента фр. 1 представленного на рис. 5.12 следует сходство

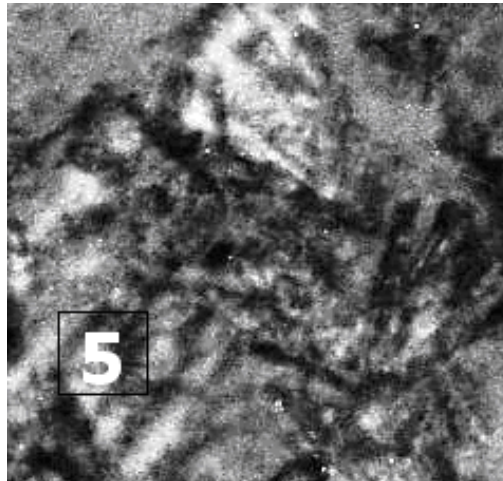


Рис. 5.12 – Увеличенный фрагмент фр. 1 (рис. 5.9, а), различаются кристаллы  $C_2SH(A)$  размером порядка 12 мкм; увеличение  $\times 2100$ .

морфологических признаков представленной структуры и структуры гидросиликата  $C_2SH(A)$ , приведенной в [139], рис. 5.13. Средние размеры структурных элементов (12 мкм) на рис. 5.12 (фр.1) близки к размерам структурных элементов (13 мкм) на рис. 5.13 (фр.1 – 6).

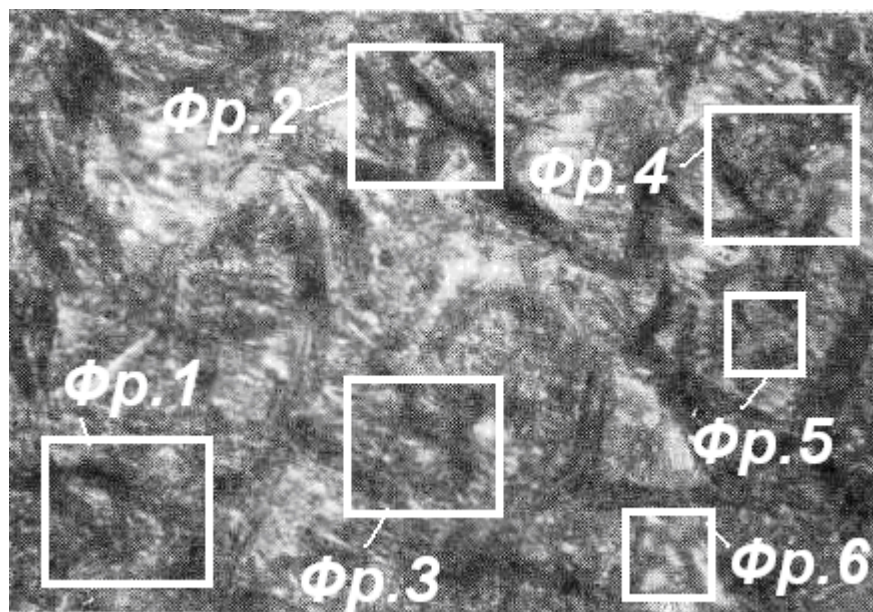


Рис. 5.13 – Микроструктура цементирующего вещества из кристаллического сростка  $C_2SH(A)$ . Прозрачный шлиф, без анализатора  $\times 240$  [139].

Вышесказанное позволяет сделать вывод о том, что субмикроструктуру вяжущего в образце состава № 1 формируют сростки пластинчатых и призматических кристаллов высокоосновного гидросиликата кальция  $C_2SH(A)$ , проросших в массе слабозакристаллизованного волокнистого гидросиликата кальция  $C_2SH_2$ .

На рис. 5.14 представлен увеличенный фрагмент фр. 2 (рис. 5.11, а), на котором различимы призматические кристаллы портландита, выросшего на стенках пор, что согласуется с данными и электронной микрофотографией (рис. 5.15) [141], согласно которым рост и срастание отдельных призматических кристаллов вторичного портландита происходит в направлении, перпендикулярном к исходной поверхности пор.

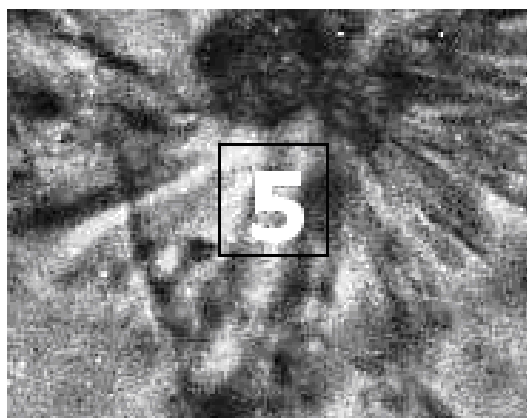


Рис. 5.14 – Увеличенный фрагмент фр. 2 (рис. 5.9, а).

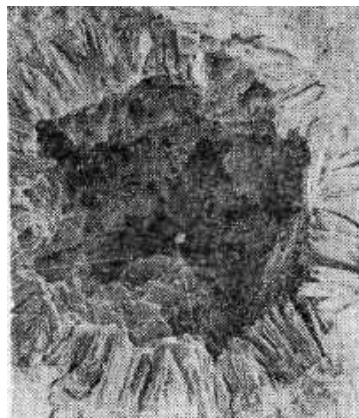


Рис. 5.15 – Микрофотография, полученная на СЭМ с поверхности скола цементного камня, увеличение  $\times 530$  [141].

На петрографическом снимке микроструктуры связки образца состава № 2 (с добавкой  $SiO_2$ ) (рис. 5.11, б) размытость микроструктурных элементов отображена в еще большей степени, чем для образца состава № 1 (рис. 5.11, а), что подчеркивает более высокую активность добавки высокодисперсного кремнезема, по сравнению с молотым песком. Резко очерченная поверхность зерен песка наблюдается только в местах контакта с порой, различаются округлые частицы с размытым контуром, имеющие средний размер около 12 мкм, что соответствует частицам высокодисперсного кремнезема, меньшие из которых растворились, а сохранились частицы большего размера.

Увеличенные фрагменты микроструктуры связующего вещества представлены на рис. 5.16, где: фр. 1 – сросток крупных образований  $C_2SH(A)$ , фр. 2 – отдельные призматические и пластинчатые кристаллы  $C_2SH(A)$ ; фр. 3 – пластинчатые кристаллы  $C_2SH(A)$ , густо покрытые частицами гелеобразного  $C_2SH_2$ ; фр. 4 – сростки гидросиликата  $C_2SH(A)$  (более крупные образования) и частицы тоберморита (значительно меньшие) у поверхности частиц высокодисперсного кремнезема. Отличием микроструктуры образца № 2 является возникновение в значительном количестве высокоосновного гелеобразного гидросиликата кальция  $C_2SH_2$ , что подтверждается, например, фрагментом фр. 3.

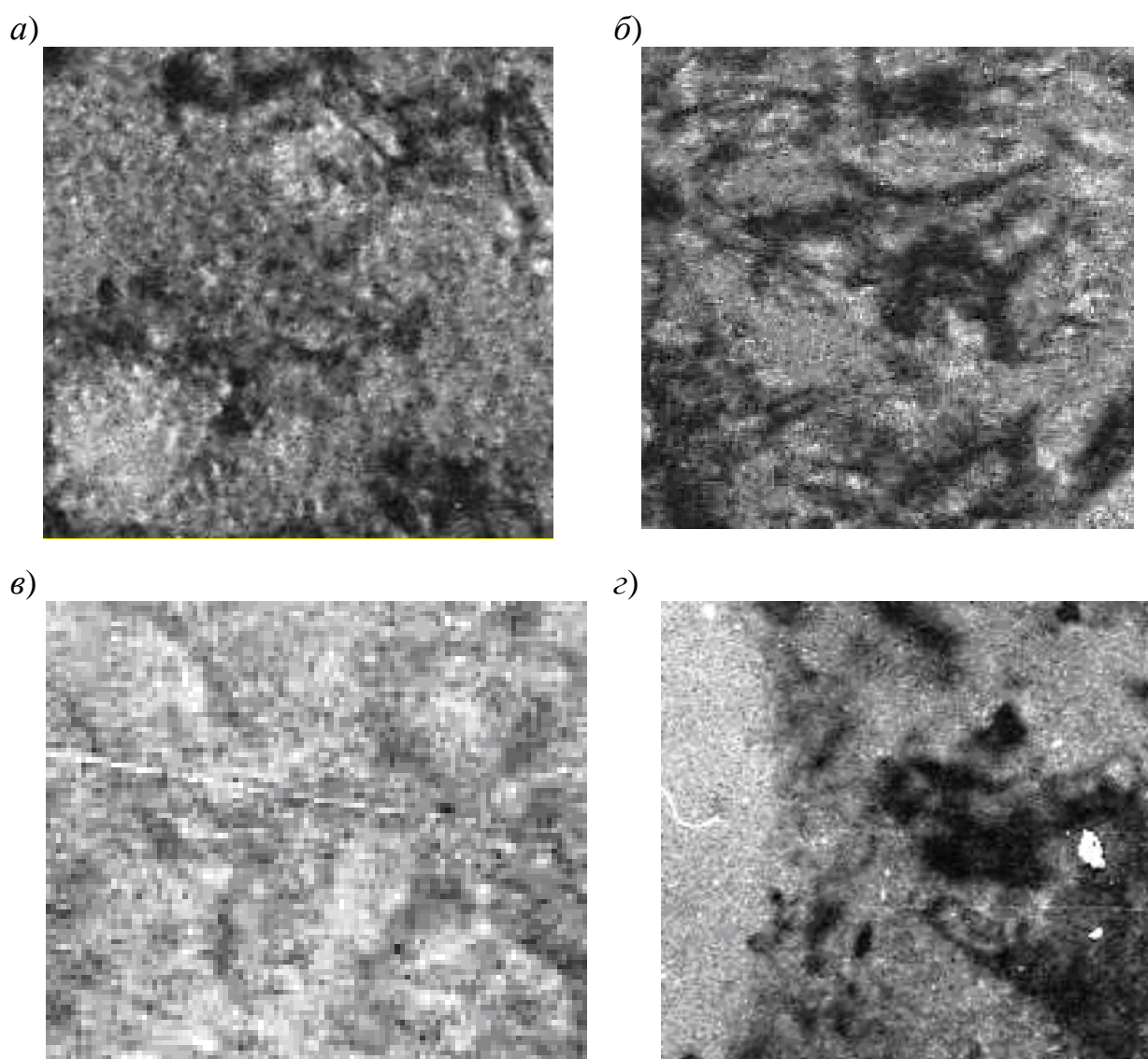


Рис. 5.16 – Увеличенные фрагменты гидросиликата кальция  $C_2SH(A)$  (рис. 5.11, а): а) фр. 1,  $\times 2600$ ; б) фр. 2,  $\times 2800$ ; в) фр. 3,  $\times 4800$ , г) фр. 5,  $\times 3000$

На увеличенных фрагментах (рис. 5.16) размеры структурных элементов составляют: средний размер сrostков (фр. 1) – около 6 мкм; отдельных игольчатых образований (фр. 2) – 3,5 мкм; отдельных пластин (фр. 2, фр. 3) – 7 мкм; сrostки  $C_2SH(A)$  и частицы тоберморита у поверхности частиц высокодисперсного кремнезема – 6,7 мкм и 2 мкм соответственно.

Как и в образце № 1, в образце состава № 2 находятся также портландит, призматические кристаллы которого, направленные по нормали к поверхности зерна песка и стенок пор, достаточно четко различаются на фрагментах фр. 5 и фр. 6 (рис. 5.17, рис. 5.18). Толщина кристаллов порландита достигает в среднем 0,6 мкм.

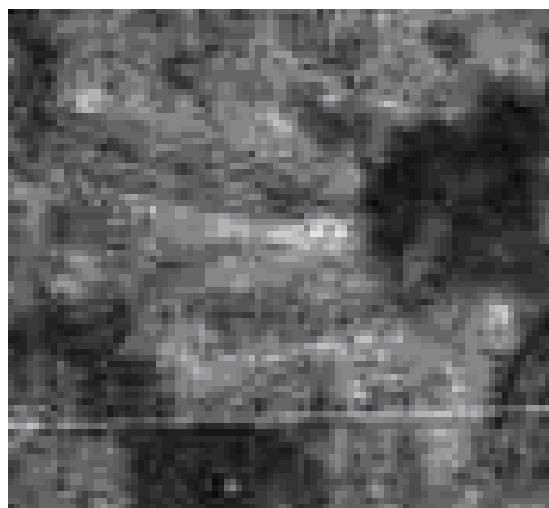


Рис. 5.17 – Увеличенный фрагмент фр. 5 (рис.5.11, б): призмы портландита, выросшие на стенках поры,  $\times 6000$ .

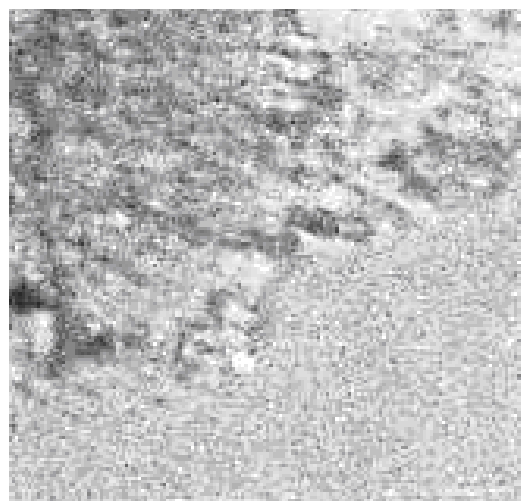


Рис. 5.18 – Увеличенный фрагмент фр. 6 (рис.5.11, б): призмы портландита, выросшие на поверхности зерна на песка,  $\times 3200$ .

Микроструктура связки образца № 3 (рис. 5.11, в), в состав которого введена добавка раствора  $AlCl_3$ , существенно отличается от микроструктуры образца № 2. Несмотря на наличие в составе высокодисперсного активного кремнезема, на фотографии вновь выделяются хорошо очерченные границы между зернами песка и связующей массой (за счет специфической адсорбции на частицах песка катионов  $Al^{3+}$ ), а в составе продуктов гидратации выделяются светлые иглообразные и пластинчатые образования. Согласно данным, представленным на рис. 5.11, в, размеры объемных частиц составляют от 5 до 16 мкм; иглоподобных новообразований от 4 до 12 мкм. Эти

формы и размеры частиц соответствуют формам и размерам частиц аморфного диоксида кремния рис. 5.19 [142].

Следовательно, иглообразные и немногим большие объемные частицы, являются кварцевыми микрочастицами, в значительной мере сохранившимися в связи со специфической адсорбцией катионов  $Al^{3+}$  на их поверхности.

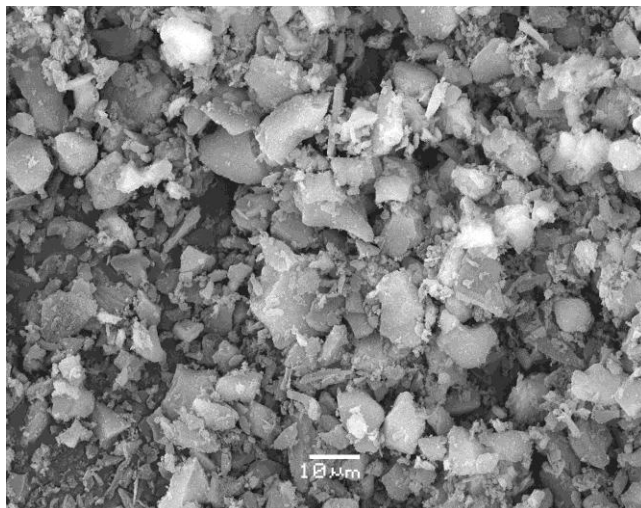


Рис. 5.19 – Электронно-микроскопические снимки добавки АДК (аморфный диоксид кремния) [142].

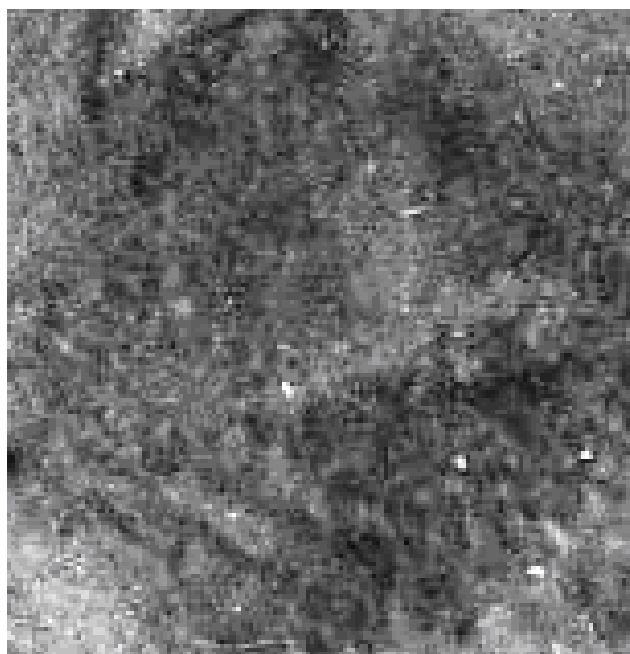


Рис. 5.20 – Увеличенный фрагмент фр. 1 (рис. 5.11, в),  $\times 3400$ .

На рис. 5.20 представлен увеличенный фрагмент (фр. 1) микро-структуры связки образца № 3 (рис.5.1, в), на котором различимы продукты гидратации с малыми размерами структурных элементов – пластинчатые, точечные.

Выделенные внутри фр. 1 (образец № 3, рис.5.11, в) и дополнительно увеличенные фрагменты фр. 1.1 и фр. 1.2 (рис. 5.21) свидетельствуют о том, что это волокнистые новообразования. По [15, 95, 139] такой характер имеет тоберморитоподобный гидросиликат  $CSH(B)$ , представляющий собой бесцветные волокнистые кристаллы.

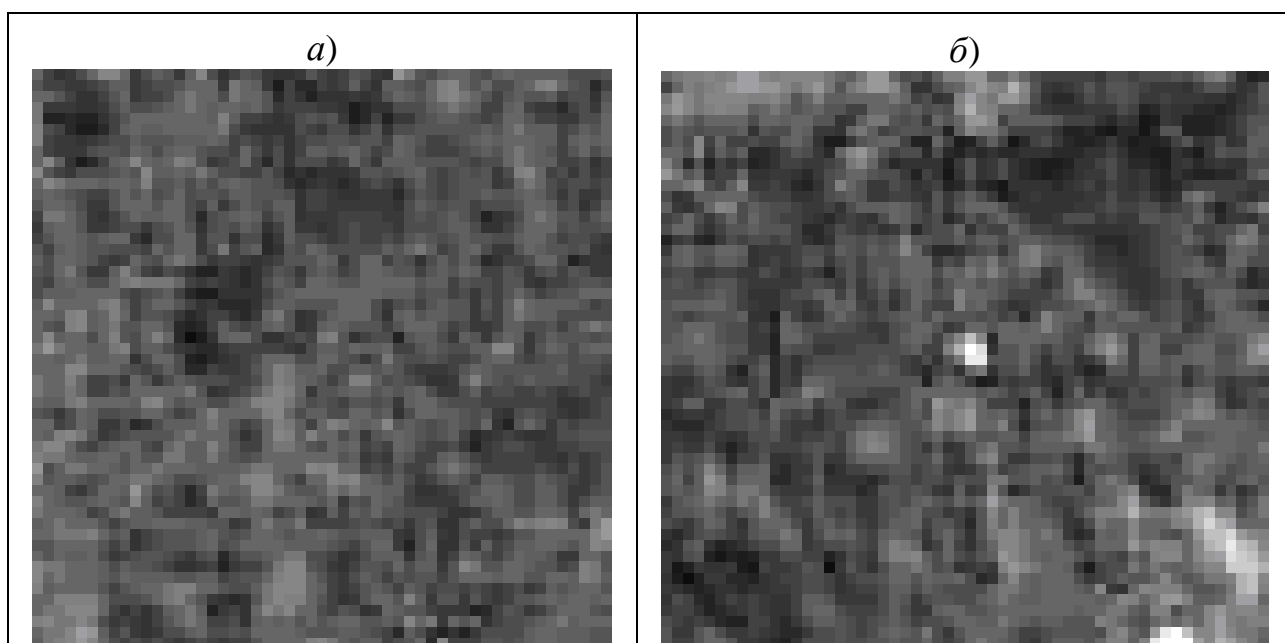


Рис. 5.21 – Увеличенный фрагменты (рис. 5.11, в): а) фр. 1.1, б) фр. 1.2;  $\times 40000$ .

На рис. 5.22 представлен увеличенный фрагмент фр. 2 (рис. 5.11, в), различаются тонкие пластинки, идентифицирующиеся с тоберморитом 1,13 нм, средний размер частиц около 1 – 3 мкм.

Таким образом, петрографическое исследование образца № 3 подтвердило механизм действия  $AlCl_3$ , заключающийся в специфической адсорбции катионов  $Al^{3+}$ , возникающей сразу при увлажнении





Рис. 5.22 – Увеличенный фрагмент фр. 2 (рис. 5.11, в),  $\times 5000$ .

сырьевой смеси на поверхности зерен песка. Адсорбция исключает образование поверхностного портландита на зернах песка, а также развитие зародышей высокоосновных гидросиликатов кальция и не препятствует образованию низкоосновных гидросиликатов кальция.

Более глубоко раскрыть этот механизм можно на основе анализа структуры аморфного кремнезема и взаимодействия с ней катиона  $Al^{3+}$ . Структура аморфного кремнезема образуется [142] объемными частицами аморфного кремнезема размером 5 – 20 мкм, состоящими из множества намного меньших частиц со средним размером 0,1 мкм с четкими границами между ними.

Адсорбция катионов  $Al^{3+}$  на поверхности частиц  $SiO_2$  приводит к их проникновению в прослойку между субмикрочастицами, пептизации частиц и их растворению за счет латерального электроповерхностного отталкивания между потенциалобразующими ионами. При этом, как отмечалось, на зародышах высокоосновных гидросиликатов кальция происходит адсорбция катионов  $Al^{3+}$ , что подавляет их рост, а низкоосновные гидросиликаты кальция кристаллизуются.

Микроструктура образца № 4 (с добавками доменного отвалного шлака и раствора  $MgSO_4$ ) (рис. 5.11, г), так же, как и образца № 2, характеризуется значительностью размытостью мезо- и микро-структурных элементов, в том числе, между зернами песка и связующим веществом, что свидетельствует о сохранении высокой активности добавок высокодисперсного кремнезема (10 %). На рис. 5.11, г хорошо различимы зерна шлака, фрагменты фр. 1, фр. 2, фр. 3 и фр. 4; характерной особенностью является темный контур вокруг зерна шлака с более светлым ядром внутри, что является ре-

зультатом растворения зерна по поверхности с образованием плотных кристаллических продуктов. Чем меньше размер зерна, тем меньшую долю в объеме занимает его сохранившаяся часть и большую – растворенная (фр. 3 и особенно фр. 4). Размеры зерен шлака колеблются в пределах от 6 мкм до 40 мкм. Зерна высокодисперсного кремнезема (фр. 5), имеют размер около 12 мкм, как и в образцах № 2 и № 3. Увеличенные фрагменты микроструктуры связки в области шлаковых зерен представлен на рис. 5.23 (фр. 1), рис. 5.24 (фр. 3), рис. 5.25 (фр. 4). Средний размер пластинчатых и объемных образований (нижняя часть снимка) на фрагменте фр. 1 составляет около 2 мкм.

Вокруг шлаковых частиц образуется слой гидросиликатов кальция, например, вокруг фр. 4 – светлые округлые частицы шириной 0,9 – 2,7 мкм, рядом с фр. 4 справа расположена группа чуть более крупных частиц с размером, близким к 1,7 мкм. Пластинчатый характер и размеры частиц позволяют считать их тоберморитом 1,13 нм, частицы которого также имеют пластинчатую форму и размеры 1 – 3 мкм.

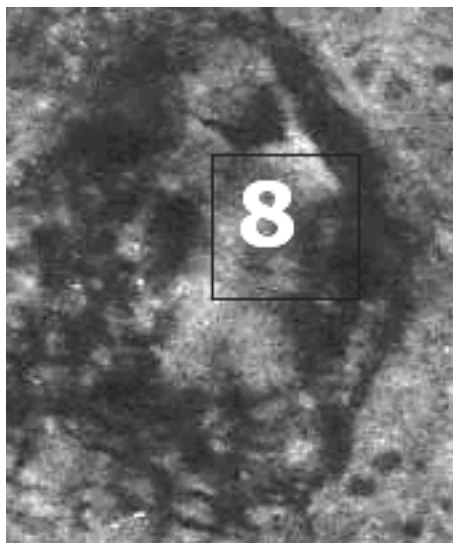


Рис. 5.23 – Увеличенный фрагмент фр. 1 (рис. 5.9, г),  $\times 3100$ .

Среди гидросиликатов кальция обнаруживается также волокнистый тоберморитоподобный гидросиликат  $CSH(B)$ , фр. 6, рис. 5.26.

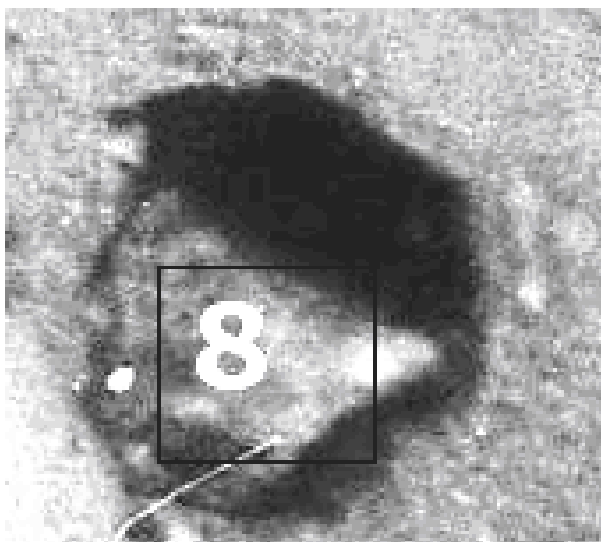


Рис. 5.24 – Увеличенный фрагмент фр. 3 (5.11, г),  $\times 5800$ .

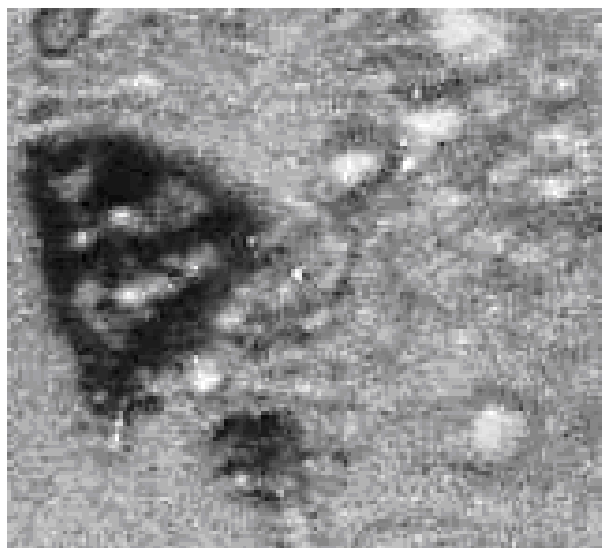


Рис. 5.25 – Увеличенный фрагмент фр. 4 (5.11, г),  $\times 5800$ .

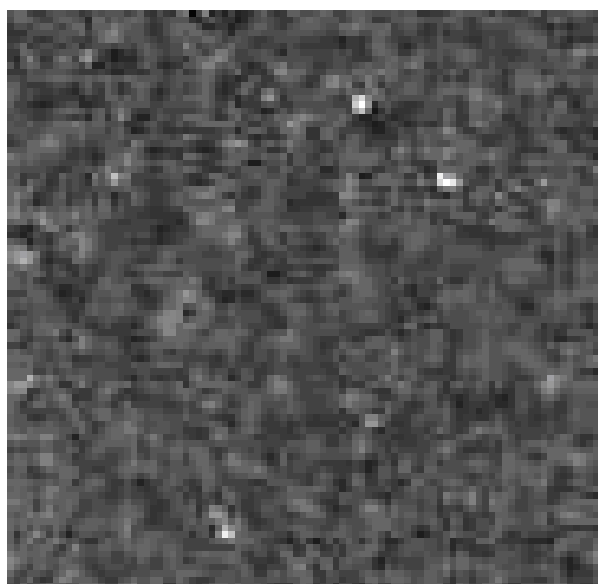


Рис. 5.26 – Увеличенный фрагмент фр. 6 (5.11, г),  $\times 4300$ .

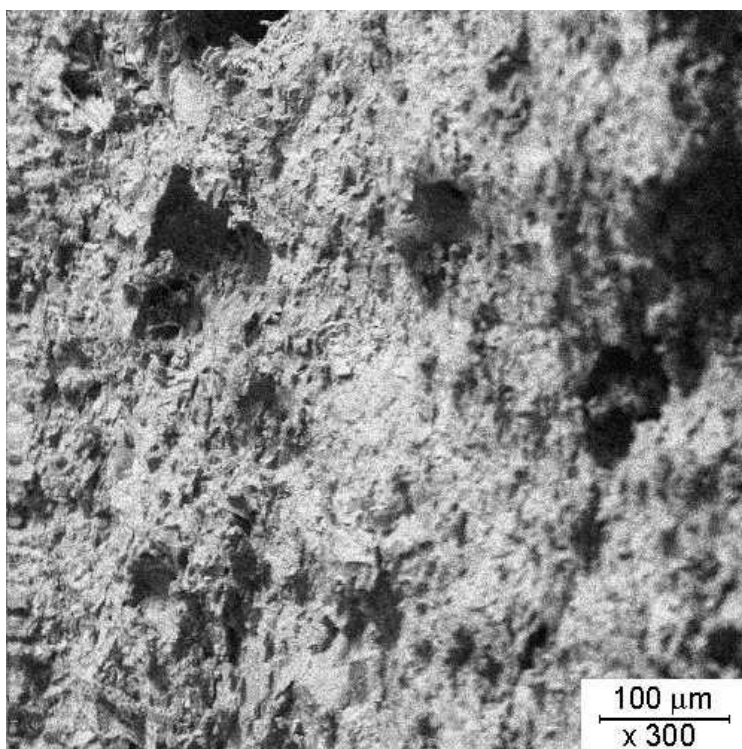
Результаты растровой электронной микроскопии образца № 4, изготовленного из сырьевой смеси рационального состава, представлены на рис. 5.27. В результате электронной микроскопии обнаружены образования, отличающиеся от образований, возникших за счет взаимодействия извести и высокодисперсной кремнеземистой добавки: предположительно, эти новообразования являются кристаллами несквегонита  $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ , образовавшегося за счет взаимодействия

$MgO$  в шлаке, что согласуется с вышеприведенными результатами рентгенофазового и дифференциально-термического анализа.

Наличие несквегонита подтверждается схожестью идентификационных признаков структуры на рис. 5.27 и известных данных [136], рис. 5.28.

Схожесть структуры свидетельствует о том, что кристаллы на рис. 5.27 могут быть несквегонитом, структура которого выражена в меньшей степени, что связано с тем, что кристаллы несквегонита расположены между гидросиликатами кальция, а также с тем, что поверхность частиц несквегонита покрыта частицами низкоосновных гидросиликатов кальция.

Результаты электронной растровой микроскопии демонстрируют высокую плотность связующего вещества и плотного взаимодействия между кристаллогидратными частицами несквегонита и частицами низкоосновных гелеобразных гидросиликатов кальция.



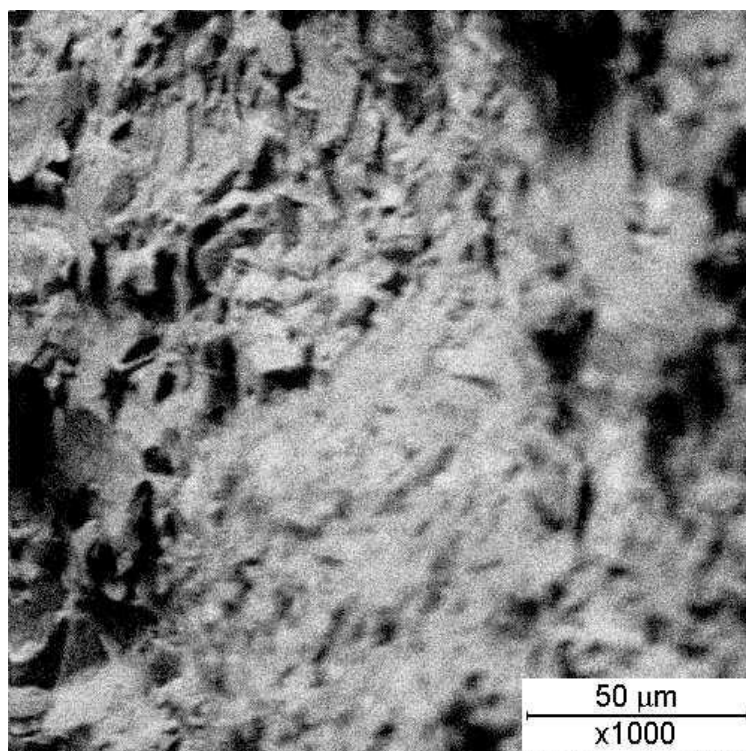


Рис. 5.27 – Результат электронной растровой микроскопии, образец № 4

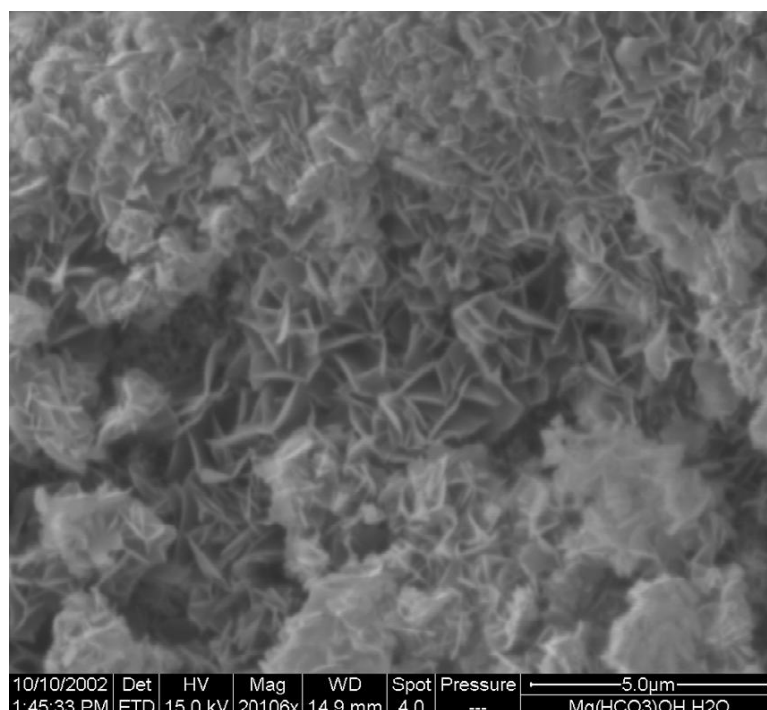


Рис. 5.28 – СЭМ изображение несквегонита [136]

Таким образом, физико-химические исследования с помощью независимых методов – рентгенофазового и дифференциально-

термического анализом, петрографическим и электронной растровой микроскопией хорошо согласуются друг с другом, что позволяет сделать следующие выводы:

– введение высокодисперсной добавки  $SiO_2$  (отход производства мелющих тел для шаровых мельниц) в состав известково-песчаной смеси вместо молотого песка обеспечило резкое увеличение количества гидросиликатов кальция, что вдвое увеличило прочность кирпича (с 9 до 19 МПа);

– химическая добавка 2 % раствора  $AlCl_3$  привела сразу при изготовлении смеси к перезарядке поверхности частиц песка и зародышей высокоосновных гидросиликатов кальция, за счет специфической адсорбции высоковалентных катионов  $Al^{3+}$  на их поверхностях, увеличив этим прочность адгезии гидросиликатов кальция, исключила образование поверхностного портландита  $Ca(OH)_2$  и значительно снизила основность гидросиликатов кальция, что обеспечило, соответственно, еще большее увеличение прочности силикатного кирпича (до 38 МПа);

– введение в состав известково-кремнеземистого вяжущего отвального шлака взамен части извести (известково-кремнеземисто-шлаковое вяжущее) и химической добавки раствора 2 %  $MgSO_4$  обеспечило дополнительное образование гидросиликатов кальция, а также кристаллогидратов карбоната магния  $MgCO_3 \cdot 3H_2O$  (несквегонит) с положительным поверхностным зарядом, в значительном количестве;

– введение в смесь добавки раствора  $MgSO_4$  еще больше увеличило положительный поверхностный заряд шлаковых зерен, за счет достройки кристаллической решетки одноименными с ней катионами  $Mg^{2+}$ , что привело к возникновению электрогетерогенных (с противоположными зарядами) контактов между частицами шлака и гидросиликатами кальция, когезионному упрочнению связующей массы и, соответственно, росту прочности кирпича до 40 МПа.

Кинетические исследования процессов фазообразования в системе  $CaO - SiO_2 - H_2O$ , а также, исследования по оптимизации параметров гидротермальной обработки известково-песчаных изделий показали следующее:

– увеличение давления и времени выдержки изделий под давлением вызывает рост прочности образцов силикатного кирпича, вызванный увеличением количества новообразований и более полной

кристаллизацией гидросиликатов кальция. Повышение времени выдержки приводит к снижению количества новообразований в гелевой фазе и к росту размеров кристаллических фаз;

– введение в состав сырьевой смеси добавки отхода  $SiO_2$  повышает прочность образцов силикатного кирпича уже на малых сроках гидротермальной обработки, что связано с большей химической активностью высокодисперсного кремнезема по сравнению с молотым кварцевым песком и образованием низкоосновных гидросиликатов кальция;

– введение в состав сырьевой смеси добавки 2 % раствора  $AlCl_3$  приводит к увеличению количества новообразований, что проявляется в резком росте прочности на ранних стадиях гидротермальной обработки; в образцах выявлено большее количество гидросиликатов кальция. Дано объяснение механизма такого действия добавки раствора  $AlCl_3$ , который заключается в перезарядке поверхности частиц песка с отрицательной на положительную за счет специфической адсорбции высоковалентных катионов  $Al^{3+}$ , что приводит к образованию прочных электрогетерогенных контактов между поверхностью частиц песка и гидросиликатов кальция, упрочнению контактной зоны между вяжущим и песком;

– разработана комплексная добавка, содержащая отход  $SiO_2$ , доменный отвальный шлак и 2 % раствор  $MgSO_4$ . Сырьевая смесь на основе комплексной добавки выбрана в качестве рационального состава. Введение указанной добавки в сырьевую смесь позволяет получить образцы силикатного кирпича максимальной прочности 40 МПа при режиме автоклавной обработки 0,6 МПа – 6 ч, что превышает прочность образцов без добавок более чем на 300 %. Резкий набор прочности при сжатии наблюдается, начиная с 4 ч. Дано объяснение механизма действия добавки  $MgSO_4$ , согласно которому увеличение прочности обусловлено образованием дополнительного количества гидросиликатов кальция (за счет продуктов гидратации  $\beta-C_2S$  и  $C_3S$ ) и возникновением кристаллогидратов несквегонита с положительным поверхностным зарядом, а также увеличением положительного поверхностного заряда частиц шлака на участках, содержащих  $MgO$  за счет достройки кристаллической решетки на этих участках одноименными с ней катионами  $Mg^{2+}$ . В результате, увеличилось количество прочных электрогетерогенных контактов в вяжущем, а также, на границе частиц шлака с гидросиликатами кальция;

– разработанный состав сырьевой смеси позволяет утилизировать такие промышленные отходы, как отход мелющих тел для шаровых мельниц и доменный отвальный шлак, что способствует улучшению экологической ситуации в промышленных районах Украины;

– исследованы кинетические особенности процессов фазообразования в системе  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  для сырьевой смеси рационального состава, содержащей комплексную добавку. Рассчитана суммарная скорость процесса образования гидросиликатов кальция, установлена константа скорости этого процесса при различных температурах, рассчитана энергия активации, показано преимущественно диффузное протекание процессов. Результаты расчета относительной скорости процесса хорошо описываются уравнением Гинстлинга-Броунштейна. Установлено, что процессы фазообразования в сырьевой смеси с добавками молотого отвального шлака и раствора  $\text{MgSO}_4$  практически завершаются при давлении 0,6 МПа и времени выдержки изделий в автоклаве в течение 6 ч;

– результаты петрографического анализа и электронной растровой микроскопии с применением дополнительного увеличения фрагментов структуры показали, что в образце с добавкой  $\text{AlCl}_3$  исключено образование поверхностного портландита на зернах песка, а также, высокоосновных гидросиликатов кальция, структуру вяжущего представляют главным образом низкоосновные гидросиликаты, упрочненные за счет коагуляции, вызванной добавкой  $\text{AlCl}_3$ . Добавка  $\text{MgSO}_4$  обусловила высокую плотность связующего вещества за счет взаимодействия между кристаллогидратными частицами несквегонита и частицами низкоосновных гелеобразных гидросиликатов кальция;

– увеличение плотности структуры и прочности кирпича реализуется за счет рационально выбранных составов добавок с активным минеральным компонентом и электролитом, оказывающих комплексное воздействие на структурообразующие процессы.



## Раздел 6

# АПРОБАЦИЯ ЭНЕРГО- И РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩЕЙ ТЕХНОЛОГИИ СИЛИКАТНОГО КИРПИЧА

### 6.1 Определение физико-механических и технических свойств образцов силикатного кирпича

Для определения эксплуатационных характеристик образцов силикатного кирпича, изготовленные из различных сырьевых смесей, была определена средняя плотность образцов, проведены испытания на водопоглощение и морозостойкость согласно ДСТУ Б В.2.7-42-97 «Будівельні матеріали. Методи визначення водопоглинання, густини і морозостійкості будівельних матеріалів і виробів» [145].

Состав сырьевых смесей и результаты технических свойств образцов силикатного кирпича представлены в табл. 6.1.

Таблица 6.1

Технические характеристики образцов силикатного кирпича, режим автоклавной обработки – 0,6 МПа – 6ч

№№ п\п	Состав сырьевой смеси, масс. %					Электролит	Средняя плотность, кг/м <sup>3</sup>	Водопоглощение, %	Потеря массы, Δm, %	Потеря прочности при сжатие, %
	вяжущее				песок					
	CaO	песок	отход SiO <sub>2</sub>	отвальный шлак						
1	10,5	10,5	-	-	79,0	H <sub>2</sub> O	1950	11	0	18
2	10,5	-	10,5	-	79,0	H <sub>2</sub> O	1940	11	0,2	18
3	10,5	-	10,5	-	79,0	AlCl <sub>3</sub>	1920	11	0,1	19
4	5,0	-	10,0	6,0	79,0	MgSO <sub>4</sub>	1950	11	0,3	20

Режим гидротермальной обработки образцов: давление – 0,6 МПа, время выдержки в автоклаве – 6 ч.

Как показывают данные табл. 6.1, по значению средней плотности испытанные образцы силикатного кирпича относятся к плотным, так как их средняя плотность превышает 1500 кг/м<sup>3</sup> ДСТУ Б В.2.7-80-98.

Водопоглощение всех образцов силикатного кирпича превысило 6 % и составило 11 %, что удовлетворяет требования ДСТУ Б В.2.7-80-98.

Потеря прочности при сжатии для образцов силикатного кирпича с добавками электролитов несколько больше, чем для образцов, увлажненных водой, но все образцы потеряли менее 25 % прочности. Таким образом, образцы силикатного кирпича всех составов удовлетворительно выдержали 25 циклов замораживания – оттаивания и по результатам испытаний соответствуют ДСТУ Б В.2.7-80-98.

## **6.2 Выпуск экспериментальной партии силикатного кирпича в лабораторных условиях**

С целью подтверждения результатов экспериментальных исследований была изготовлена партия силикатного кирпича из сырьевой смеси рационального состава в лабораторных условиях, объем экспериментальной партии 20 шт.

Изготовленный одинарный рядовой полнотелый силикатный кирпич автоклавного твердения имеет размеры 250×120×65 мм.

Состав исходной смеси, масс. %: вяжущее – 21, песок – 79. Состав вяжущего, масс. %:  $CaO$  – 5,0; доменный отвальный шлак – 6,0; отход мелющих тел – 10,0. Подготовленная сырьевая смесь, увлажненная 2 % раствором  $MgSO_4$  подвергалась формованию путем прессования, давление прессования составляло 15 МПа. Сформованный кирпич-сырец подвергался автоклавной обработке в вертикальном лабораторном автоклаве при 0,6 МПа, температура обработки 437 К, время обработки – 6 ч.

В результате испытаний, проведенных в соответствии с ГОСТ 8462-85 «Материалы стеновые. Методы определения пределов прочности при сжатии и изгибе» и ДСТУ Б В.2.7-42-97 «Будівельні матеріали. Методи визначення водопоглинання, густини і морозостійкості будівельних матеріалів і виробів» установлено, что силикатный кирпич, изготовленный в лабораторных условиях из сырьевой смеси рационального состава, содержащей добавки отходов промышленного производства (отход мелющих тел, молотый доменный отвальный шлак) и добавку раствора  $MgSO_4$ , по прочности на сжатие соответствует марке 200, по морозостойкости – марке F25, согласно

требованиям ДСТУ Б В.2.7-80-98 «Будівельні матеріали. Цегла та камені силікатні. Технічні умови».

### **6.3 Выпуск экспериментальной партии силикатного кирпича в полупромышленных условиях**

С целью подтверждения результатов экспериментальных исследований по разработке энерго- и ресурсосберегающей технологии силикатного кирпича была изготовлена партия силикатного кирпича в количестве 500 шт.

В состав сырьевой смеси для силикатного кирпича входили: известь производства ЖБК-3 (г. Харьков); песок (с. Первухинка, Харьковская обл.); отход мелющих тел для шаровых мельниц (г. Славянск); металлургический отвальный доменный шлак (г. Макеевка). Для увлажнения сырьевой смеси использовался 2 % раствор  $MgSO_4$ .

Соотношение компонентов сырьевой смеси, масс. %: вяжущее – 21, песок – 79. Состав вяжущего, масс. %: известь – 5, отход мелющих тел – 10, доменный отвальный шлак – 6. Активность вяжущего составила 20 – 24 %. Помол компонентов вяжущего производился в трехкамерной мельнице до остатка на сите № 008 0,5 – 2 масс. %.

Наработка опытной партии силикатного кирпича производилась при следующих условиях: силикатная масса увлажнялась раствором сульфата магния (активность силикатной массы составляла 4,0 – 6,2 %); время выдержки массы в реакторе 1,0 – 1,5 ч., влажность перед формованием 7,5 масс. %. Удельное давление прессования 15 МПа, прочность сырца 0,25 – 0,3 МПа.

Экспериментальная партия кирпича в количестве 500 шт. подвергалась гидротермальной обработке в автоклаве, режим автоклавной обработки: подъем давления – 1,5 ч; выдержка под давлением 0,6 МПа – 6 ч; спуск давления – 1,5 ч.

Испытания прочности на сжатие проводились согласно требованиям ГОСТ 8462-85 «Материалы стеновые. Методы определения пределов прочности при сжатии и изгибе», результаты испытаний представлены в табл. 6.2.

Проведены испытания морозостойкости и водопоглощения изделий согласно ДСТУ Б В.2.7-42-97 «Будівельні матеріали. Методи визначення водопоглинання, густини і морозостійкості будівельних ма-

теріалів і виробів». Испытанные изделия выдержали 25 циклов замораживания – оттаивания, водопоглощение составило 10 – 12 масс. %.

Таблица 6.2

Результаты физико-механических испытаний силикатного кирпича

Активность вяжущего, %	Активность массы, %	Режим запаривания при 0,6 МПа, ч	Предел прочности при сжатии, МПа	Предел прочности при изгибе, МПа
20 – 24	5,1 – 6,2	1,5 – 6 – 1,5	15; 18; 22; 23; 27	2,4; 2,8; 3,3; 3,6; 3,8

По результатам испытаний экспериментальной партии силикатного кирпича составлен акт, с заключением о том, что, при сокращенном режиме автоклавной обработки получен одинарный рядовой полнотелый силикатный кирпич, соответствующий по прочности марке 200; по морозостойкости марке F25. Изготовленный кирпич соответствует требованиям ДСТУ Б В.2.7-80-98 «Будівельні матеріали. Цегла та камені силікатні. Технічні умови».

При энергосберегающем режиме гидротермальной обработки 0,6 МПа – 6ч из сырьевых смесей рациональных составов изготовлены образцы силикатного кирпича. Из сырьевой смеси с разработанной комплексной добавкой в лабораторных и полупромышленных условиях изготовлены экспериментальные партии силикатного кирпича. Определены технико-эксплуатационные характеристики изделий согласно ДСТУ Б В 2.7-80-98 «Цегла та камені силікатні. Технічні умови», ДСТУ Б В.2.7-42-97 «Будівельні матеріали. Методи визначення водопоглинання, густини і морозостійкості будівельних матеріалів і виробів». В результате испытаний установлено:

– для образцов силикатного кирпича водопоглощение составило 11 %, морозостойкость – 25 циклов замораживания – оттаивания, по значению средней плотности образцы относятся к плотным;

– в лабораторных и полупромышленных условиях из сырьевой смеси с разработанной комплексной добавкой (в состав добавки входят: отход мелющих тел, молотый доменный отвальный шлак, 2 % раствор  $MgSO_4$ ) изготовлен силикатный кирпич по прочности при сжатии соответствующий марке 200, по морозостойкости – марке F25.

По результатам испытаний эксплуатационных свойств силикатного кирпича, изготовленного в лабораторных и полупромышленных

условиях установлено, что разработанный состав сырьевой массы для силикатного кирпича позволяет сократить время автоклавной обработки изделий; вышеуказанный состав может быть использован в промышленном производстве силикатного кирпича.

## ВЫВОДЫ

1. Разработана кристаллохимическая концепция направленного формирования новообразований гидросиликатов кальция плотноупакованной структуры, которую обеспечивает введение в сырьевую смесь активных минеральных добавок промышленных отходов гидравлического и пуццоланового действия, а также добавок-электролитов с изоморфными кристаллической решетке гидросиликатов кальция ионами, что формирует высокие механические свойства силикатного кирпича при энергосберегающем режиме гидротермальной обработки. Сформирована база термодинамических данных для соединений, входящих в систему  $CaO - SiO_2 - H_2O$  и выполнен анализ направленности химических реакций. Установлено, что при температуре гидротермальной обработки 437 К, соответствующей давлению в автоклаве 0,6 МПа, необходимо обеспечить соотношение  $C/S$  в пределах от 5/6 до 1/1, что обуславливает термодинамическую предпочтительность кристаллизации волокнистых и пластинчатых тоберморитоподобных фаз, образующих пакеты слоев, а также приоритет и стабильность формирования кристаллов ксонотлита игольчатой морфологии, обеспечивающего армирование структуры.

2. Оптимизирован режим гидротермальной обработки силикатного кирпича, параметры после оптимизации составляют 0,6 МПа – 6 ч и установлено, что введение в состав вяжущего добавки отхода производства мелющих тел ( $SiO_2$ ) приводит к прогнозируемому росту количества гелеобразных и кристаллических фаз гидросиликатов кальция, что приводит к повышению прочности при сжатии силикатного кирпича на 13 %; установлено, что добавка ( $SiO_2$ ) способствует более полному проявлению гидравлической активности отходов отвального шлака и пыли-уноса, в ее присутствии прочность образцов силикатного кирпича с добавкой отвального шлака возрастает до 30 МПа, образцов с цементной пылью-уносом – до 36 МПа, что на 57 % и 89 % соответственно, превышает прочность образцов только с добавкой ( $SiO_2$ ), изготовленных в тех же условиях. В присутствии добавок отвального шлака формируются фазы гидросиликатов кальция волокнистой морфологии –  $CSH(B)$ ,  $C_2SH(II)$ , некойт  $C_3S_6H_8$  и пакеты слоев тоберморита, в образцах с пылью-уносом выявлены гидросиликаты кальция  $CSH(B)$ ,  $C_2SH(II)$ , ксонотлит  $C_6S_6H$ .

3. Экспериментально установлено влияние добавок-электролитов на параметры гашения извести и известково-кремнеземистого вяжущего (температуру и время), установлено, что температура гашения извести растворами электролитов не превышает температуры гашения ее водой. Разработано представление о механизме действия электролитов на параметры гашения и гидратацию извести, основанное на отношении концентраций ионов, составляющих твердое вещество к произведению растворимости ( $PP$ ) этого вещества: произведение концентраций  $C_{Ca^{2+}} \cdot C_{OH^-}$  ионов  $Ca^{2+}$  и  $OH^-$  в жидкой фазе сырьевой смеси силикатного кирпича равно произведению растворимости  $PP_{Ca(OH)_2}$  в растворе  $Ca(OH)_2$ . Добавки-электролиты изменяют  $C_{Ca^{2+}} \cdot C_{OH^-}$ , тогда как  $PP_{Ca(OH)_2}$  остается неизменным.

4. Экспериментально установлен механизм влияния добавок-электролитов на процессы фазообразования в сырьевой смеси с добавкой  $SiO_2$ : существенному росту прочности способствует использование растворов хлоридов металлов, так, в присутствии добавок растворов  $CaCl_2$  и  $BaCl_2$  прочность возрастает на 42 % (27 МПа),  $MgCl_2$  – на 78 % (34 МПа); добавка  $AlCl_3$  обеспечила рост прочности силикатного кирпича на 100 % (38 МПа). Рентгенофазовые исследования силикатного кирпича с добавкой  $AlCl_3$  по уточненной методике, показали, что в присутствии добавки формируется ксонотлит  $C_6S_6H$ , увеличивается общее количество гидросиликатов. Разработано представление о механизме формирования структуры силикатного кирпича под влиянием добавок-хлоридов: добавки растворов  $CaCl_2$  и  $BaCl_2$  более чем вдвое увеличивают концентрацию электролита и способствуют концентрационной коагуляции отрицательно заряженных частиц гидросиликатов кальция и образованию прочных электрогетерогенных контактов с одним общим слоем противоионов, с частицами песка, электроповерхностный заряд которого положителен. Добавка раствора  $MgCl_2$  дает дополнительное упрочнение контактов за счет меньшего радиуса ее катиона  $Mg^{2+}$ , являющегося противоионом в контактах с общим слоем противоионов. Добавка раствора  $AlCl_3$  еще сильнее влияет на прочность за счет перезарядки поверхности частиц отхода  $SiO_2$  и зерен песка с отрицательной на положительную, что приводит к увеличению количества высокопроч-

ных электрогетерогенных контактов, данный эффект усиливается минимальным, среди рассмотренных, радиусом катиона  $Al^{3+}$ .

5. Экспериментально установлен механизм влияния добавок-электролитов на физико-механические свойства силикатного кирпича, содержащего добавки молотого отвального шлака или пыли-уноса, в сочетании с добавкой  $SiO_2$ . Все выбранные растворы электролитов уменьшили прочность образцов с добавкой пыли-уноса. Прочность таких образцов уменьшается в направлении увеличения порядкового номера элемента ( $_{12}Mg - _{20}Ca - _{56}Ba$ ) и увеличения ионного радиуса (0,74; 1,04 и 1,38 нм, соответственно); что касается анионной составляющей, то растворы сульфатов способствуют росту прочности, среди растворов хлоридов лучший результат обеспечивает раствор  $MgCl_2$  (34 МПа). На прочность образцов с добавкой молотого отвального шлака положительное повлияли все растворы электролитов, кроме  $NaOH$  и  $K_2CO_3$ . Лучший результат наблюдается при добавлении раствора  $MgSO_4$  – прочность таких образцов составила 40 МПа (0,6 МПа – 6 ч), что существенно превысило прочность кирпича без добавок (33 МПа при 0,8 – 8 ч). Добавка раствора  $MgSO_4$  оказала синергетическое действие, вызванное наложением положительного влияния катиона  $Mg^{2+}$ , изоморфного к магнийсодержащим минералам шлака, а также встраиванием  $Mg^{2+}$  с малым ионным радиусом в кристаллическую решетку продуктов гидратации, на положительное влияние аниона  $SO_4^{2-}$ , вызывающее сульфатную активацию шлака, что способствует образованию гидросиликатов кальция.

6. Разработана комплексная добавка к сырьевой смеси для силикатного кирпича, позволяющая получить силикатный кирпич с высокими эксплуатационными характеристиками при энергосберегающем режиме гидротермальной обработки 0,6 МПа – 6 ч. Рациональный состав сырьевой смеси для силикатного кирпича, масс. %:  $CaO$  – 5, отход производства мелющих тел ( $SiO_2$ ) – 10, молотый доменный отвальный шлак – 6 и 2 % раствор  $MgSO_4$ . Разработанная комплексная добавка позволяет получить, при данном режиме автоклавирования, образцы силикатного кирпича прочностью 40 МПа.

7. В результате кинетических исследований процессов фазообразования при гидротермальной обработке сырьевой смеси рационального состава установлена скорость реакции суммарного процесса взаимодействия извести с кремнеземом, константа скорости реакции и энергия активации, хорошо описываются уравнением Гинстлинга –



Броунштейна. Установлено, что характер зависимости скорости реакции от времени, так же, как и величина энергии активации 44 кДж/моль, свидетельствуют о преимущественно диффузном протекании процессов.

8. Проведенные испытания показали, что по эксплуатационным характеристикам, получен одинарный рядовой полнотелый силикатный кирпич, соответствующий требованиям ДСТУ Б В.2.7.80-98: по прочности – марке 200, по морозостойкости – марке F25. Установлено, что разработанная технология силикатного кирпича приводит к снижению давления автоклавной обработки на 0,2 МПа, уменьшению времени обработки на 2 ч, по сравнению с общепринятыми параметрами, уменьшению на 50 % расхода извести, а также позволяет утилизировать такие промышленные отходы, как кремнеземистый отход производства мелющих тел и доменный отвальный шлак.

Характеристика гидросиликатов кальция

Наименование и стехиометрическая формула	Структурная формула	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Сингония	Габитус кристаллов	Показатели светопреломления			Параметры элементарной ячейки, × 10, нм	Примечания
					<i>N<sub>g</sub></i>	<i>N<sub>m</sub></i>	<i>N<sub>p</sub></i>		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Гиролит $C_2S_3H_2$	$24\{Ca_4[Si_6O_{15}](OH)_2 \cdot 4H_2O\}$	2,39	псевдогексагональная	чешуйки, пластинки	1,560	1,545	1,535	$a = 9,72,$ $c = 22,12$	–
Трускотит $CS_2H_{0,67}$	$4\{Ca_3[Si_6O_{15}] \cdot 2H_2O\}$	2,47	псевдогексагональная	Волокна	–	–	–	–	структура родственна гиролиту
Z-фаза $CS_2H_2$	$CaH_4SiO_7^*$	-	гексагональная или псевдогексагональная	Пластинки	сред. 1,52			$a = 9,73$	то же
Тобермориты $C_5S_6H_n (C/S-0,8)$	$Ca_{10}[Si_{12}O_{31}](OH)_6 \cdot nH_2O$	2,44	ромбическая	тонкие пластинки	1,575	1,571	1,570	–	–
$C_5S_6H_9$ , межпл. расстояние $d_{(002)} = 14\text{Å}$ , (сходен с пломбьеритом)	$Ca_{10}[Si_{12}O_{31}](OH)_6 \cdot 18H_2O$	2,2*	орторомбическая	тонкие пластинки	–			$a = 11,28$ $b = 7,32$ $c = 28,06$	кристаллическое соединение

Продолжение приложения А

1	2	3	4	5	6	7	8
То же $d_{002} = 11,3 \text{ \AA}$ $C_5S_6H_5$ (собственно тоберморит)	$Ca_{10}[Si_{12}O_{31}]$ $(OH)_6 \cdot 8H_2O$	2,42 – 2,46	ромбическая, по некоторым данным триклинная	тонкие удлиненные пластинки или октаэдрические планки, иногда волокна	–	а = 11,23 в = 7,37 с = 18,29, также а = 11,24 в = 7,3 с = 22,6 z = 4	кристаллическое соединение
То же $d_{002}^{**} = 9,3 \text{ \AA}$ $C_5S_6H_{1,5}$ риверсайдит	$2\{Ca_{10}[Si_{12}O_{31}]$ $(OH)_6 \cdot 3H_2O\}$	–	моноклинная	Пластинки	1,605* 1,601*	а=11,2 в=7,32 с=18,6	кристаллическое соединение
$CSH(II)$ или $CSH(B)$ $C/S = 0.8-1.5$ , $H/S = 0.5-2.5$	–	2,5 – 2,6*	орторомбическая*	волокна и волнистые пластинки	Средн. 1,54-1,58	а=11,2 \AA в=7,32 \AA с=20,5 \AA	полукристаллическое соединение

Продолжение приложения А

1	Оженит $CS_2H_2$	2	$3[Ca_3Si_6O_{15} \cdot 2H_2O \cdot 4H_2O]^*$	3	2,33	4	триклинная	5	Волокна	6	1,541	7	1,532	8	1,530	9	a = 9,84 b = 7,20 α = 90° β = 103,9°	10	структура родственна воластониту
	Неконт $C_3S_6H_6$		$Ca_3Si_6O_{15} \cdot 2H_2O \cdot 4H_2O$		2,21		триклинная		Волокна		средн. 1,535				a = 9,86 b = 7,32 c = 7,60 α = 111°48' β = 86°12' γ = 103°54'		то же		
	Ксонолит $C_6S_6H$		$Ca_6[Si_6O_{17}] (OH)_2$		2,7		моноклинная		Волокна		1,594	1,585	1,583		a = 16,5 b = 7,33 c = 7,03		то же		
	Фошагит $C_4S_3H_{1,5}$		$Ca_8[Si_6O_{17}] (OH)_6$		2,36- 2,73		моноклинная		Волокна		1,605	1,603	1,597		a = 10,32 b = 7,35 c = 14,07 β = 106°		то же		

Продолжение приложения А

1	Гиллебрандит $C_2SH(B)$ или $\beta-C_2S$ -гидрат $C/S=1,8-2,4$ , $H/S=1,1-1,5$	$Ca_{12}[Si_6O_{17}](OH)_4$ $12Ca(OH)_2$	2,69	моноклинная или ромбическая	волокна, призмы	–	1,612	1,605	а = 16,6 в = 7,26 с = 11,85 $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$ или а = 9,22 в = 9,34 с = 10,61	10	то же
	Афвиллит $C_3S_2H_3$	$Ca_3[SiO_3OH]_2$ $\cdot 2H_2O$	2,64	моноклинная	удлинен- ные призм- ы	1,6336	1,6204	1,6169	а = 16,27 в = 5,63 с = 13,23Å $\beta = 134^\circ 48'$	–	–
	$C_2SH_2$ или $C_2SH(II)$ $C/S=1,7-2$ , $H/S=2-4$	–	–	–	Волокна	средн. 1,53-1,54	–	–	в = 7,3 с = 10,0	частично за- кристаллизован- ный тобермори- ный тополобный	

Продолжение приложения А

1	$C_2SH(A)$ или $\alpha$ - $C_2S$ -гидрат $C/S=1,8-2,4$ , $H/S=1-1,25$	2	$Ca_2[SiO_3OH]OH$	3	2,8	4	ромбическая	5	призмати- ческие пла- стинки	6	1,633	7	1,620	8	1,614	9	$a = 9,34$ $b = 9,22$ $c = 10,61$ $z = 8$	10	—
	$C_2SH(C)$ или $\gamma$ - $C_2S$ -гидрат $C/S=1,5-2,25$ , $H/S=0,3-0,4$		—		2,67		—		неправиль- ные зерна	Средн. 1,62- 1,64		—	—			$C_2SH(C)$ или $\gamma$ - $C_2S$ - гидрат $C/S=1,5-$ $2,25$ , $H/S=0,3-0,4$		—	
	Гидрат трех- кальцевого силиката $C_6S_2H_8$		—		2,61		—		волокна, иглы	1,597		—				—		—	

**Идентификационные характеристики индивидуальных фаз, существование которых вероятно при гидротермальной обработке известково-песчаных смесей (при температурах до 175 °С)**

№№ п/п	Наименование соединения	Дифракционная характеристика, $d \cdot 10^{-10}$ м (Å)	Температура термических эффектов на кривых ДТА, °С	Источник
1	2	3	4	5
1	$\beta$ – кварц	4,24 (5), 3,34 (10), 2,45 (5), 2,28 (5), 2,231 (4), 1,813 (9), 1,668 (5), 1,656 (2), 1,539 (9), 1,45 (4), 1,38 (8), 1,372 (9), 1,2852 (6), 1,2535 (7), 1,226 (5), 1,1978 (8), 1,1822 (8), 1,1779 (7), 1,1512 (7)...	(-)* 573	[95]
2	Калиевый полевой шпат $K[AlSi_3O_8]$ (природный ортоклаз)	6,44 (6); 4,02 (9); 3,8 (8); 3,331 (7), 3,183 (10), 2,995 (7) 2,929 (7); 2,831 (6); 2,645 (6); 2,534 (7); 2,470 (6); 2,390 (6); 2,286 (7); 2,097 (7); 1,991 (6); 1,908 (6); 1,857 (6); 1,820 (7); 1,774 (7); 1,728 (7); 1,595 (6); 1,568 (6); 1,534 (6); 1,493 (6); 1,454 (8); 1,423 (6); 1,373 (7)	–	–«–
3	Калиевый полевой шпат (микроклин), $K[AlSi_3O_8]$	4,17 (ср.с.) 3,77 (ср.), 3,45 (ср.) 3,22 (о.с.), 3,02 (ср.), 2,88 (ср.), 2,16 (с.), 2,00 (с.), 1,92 (ср.), 1,85 (ср.), 1,80 (с.), 1,52 (с.), 1,46 (с.), 1,42 (ср.)	–	–«–
4	Натриевый полевой шпат (альбит) $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	4,11 (6); 3,21 (10); 2,955 (6); 2,554 (4); 2,311 (4); 1,887 (6)	–	–«–

Продолжение приложения Б

1	2	3	4	5
5	Гексагональный анортит, $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	7,37 (85), 3,68 (100), 2,84 (40), 1,842 (100)	-	-«-
6	Кальцит, $CaCO_3$	3,849 (2), 3,029 (10), 2,49 (5), 2,277 (6), 1,988 (7), 1,912 (8), 1,869 (9), 1,626 (2), 1,601 (6), 1,52 (6), 1,44 (5)...	(-) 860 – 1100	-«-
7	$Mg(OH)_2$	4,75 (10); 2,361 (10), 1,793 (10), 1,372 (7), 1,189 (10), 1,0904 (70).	-	[15]
8	Портландит, $Ca(OH)_2$	4,93 (50), 3,11 (25), 2,63 (100), 1,93 (50), 1,79 (40), 1,69 (30)...	(-) 585	[95]
9	$CSH (A)$ , $CSH_{1,1}$	3,21 (6), 3,01 (10), 2,78 (6), 2,50 (6), 2,23 (8), 1,893 (8), 1,772 (6)	(+) 810	[15]
10	$CSH (I)$ , $CSH (B)$	12,5 (о.с.), 3,07 (о.с.), 2,8 (с.), 2,4 (сл. ш.), 2,1 (сл.ш.), 1,83 (с.)...	(+) 830 – 860	[95]
11	$CSH (II)$ , $C_2SH (II)$ , $C_2SH_2$	9,8 (9), 3,07 (10), 2,85 (5), 2,80 (9), ..., 2,00 (6), 1,83 (9)...	(-) 120 – 150	-«-
12	$C_2SH (A)$	4,22 (о.с.), 3,9 (с.), 3,54 (с.), 2,87 (с.), 2,80 (с.), 2,6 (с.), 2,41 (о.с.), 1,788 (с.)...	(-) 420 – 440, (-) 480 или раздвоенный при (-) 430 – 480, нерегулярный при (-) 520 и при (-) 900	-«-
13	Некойт, $C_3S_6H_8$	9,25 (10), 3,36 (10), 2,82 (10), 2,47 (8), 1,90 (6), 1,83 (8), 1,79 (6)	(-) 700 – 750, (+) 750 – 800	-«-
14	Гиллебрандит, $C_2SH (B)$ , $C_2SH$	12,6 (с.), 4,77 (ср.) 3,34 (ср.), 3,01 (ср.), 2,92 (о.с.), 2,37 (ср.), 2,2471 (ср.), 1,963 (ср.), 1,864 (ср.), 1,812 (ср.)	(-) 540 – 600, или (-) 540 -630 или 540 – 560	-«-



Продолжение приложения Б

1	2	3	4	5
15	$C_2SH(C)$	2,84 (ср.), 2,7 (с.), 2,47 (ср.), 1,897 (с.), 1,799 (ср.), 1,656 (ср.)	(-) 727 -800, или (-) 740 - 750 или (-) 600 - 800	--
16	Гиролит, $C_2S_3H_2$	4,24 (8), 3,84 (6), 3,36 (10), 3,15 (6), 2,85 (8), 2,65 (6), 2,25 (6), 1,884 (8)	(-) 140 - 150, (-) 700 - 780, (+) 820	--
17	$z$ - фаза Ассарсона	16,10 (10), 8,35 (7), 5,07 (7), 3,357 (4), 3,003 (6), 1,8117 (8)	-	--
18	Некойт $C_3S_6H_8$	9,25 (10), 3,36 (10), 2,82 (10), 2,47 (7), 1,90 (6), 1,83 (8), 1,79 (6)	(-) 700 - 750, (+) 750 - 800	--
19	Афвиллит, $C_3S_2H_3$	6,46 (8), 5,74 (8), 3,19 (10), 2,84 (10), 2,74 (10), 2,145 (8), 1,949 (8), 1,805 (8), 1,776 (8), 1,604 (8)	(-) 370 - 400, (+) 800 - 850	--
20	Тоберморит (113 нм), $C_5S_6H_5$	11,0 (с.), 3,07 (о.о.с.), 2,97 (с.), 2,8 (с.), 2,28 (ср.с.), 2,15 (ср.), 2,07 (ср.), 2,00 (ср.), 1,83 (о.с.), 1,67 (с.), 1,53 (с.)	(-) 230 - 240, (+) 830 - 850	--
21	Ксоноглит, $C_6S_6H$	3,365 (7), 3,23 (7), 3,07 (10), 2,83 (6), 2,04 (9), 1,95 (9)	(-) 775 - 800	--
22	Гидроксихлорид кальция, $3Ca(OH)_2 \cdot CaCl_2 \cdot 12H_2O$	9,58 (7); 8,42 (10); 4,17 (7); 3,07 (2); 2,77 (6) (II); 2,32 (5); 2,15 (4)	(-) 50, (-) 120, (-) 500, (-) 570 - 600	--
23	Гидрохлоралюминат кальция (гидромонохлорид алюмината кальция), $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$	7,91 (10); 3,94 (9); 3,81 (4); 2,35 (5); 2,15 (4)	(-) 160 - 200 и (-) 310 - 330, (+) 680, (-) 810	--

Продолжение приложения Б

1	2	3	4	5
24	Гидрогеленит, $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	12,58 (8); 6,28 (6); 4,183 (8); 2,873 (10); 2,489 76); 1,667 (7)	(-) 210 – 240	[96]
25	Эгтрингит $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$	9,73 (о.о.с.); 5,61 (о.с.); 3,88 (с.); 2,77 (ср.с.); 2,56 (с.); 2,209 (с.)	(-) 100 – 200	[95]
26	Гексагональный гидроалюми- минат кальция, $C_4AH_{13}$	7,9 (10); 3,85 (4); 2,87 (3); 2,42 (2); 2,10 (2)	(-) 572	[96]
27	Гидроалюминат кальция (ге- ксагональный восьмиводный гидроалюминат кальция), $C_2AH_8$	10,7 (с.); 5,36 (ср.с.); 3,58 (ср.сл.); 2,87 (о.с.); 2,55 (с.); 2,40 (ср.сл.), 1,75 (о.о.с.) 1,73 (о.с.), 1,72 (о.о.с.), 1,70 (о.с.)	(-) 70 – 100, (-) 150 – 200, (-) 250 – 320	[95]
28	Гидромоносульфоалюминат кальция (низкосульфатная форма), $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$	8,92 (о.с.); 4,46 (с.); 3,99 (с.); 2,87 (о.с.); 2,45 (с.)	(-) 100, (-) 150, (-) 190 – 220, (-) 300 – 320 или (-) 100 – 200, (-) 200 – 300 (большой эффект), (-) 300 – 320, (-) 500, (+) 800 (небольшой эффект)	[95]

(-) – эндотермический эффект, (+) – экзотермический эффект.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Закон України «Про енергозбереження»: за станом на 1 липня 1994 р. // Відомості Верховної Ради України (ВВРУ). – Офіц. вид. – К.: Парлам. вид-во, 1994. – № 30. – ст. 283.
2. Минаев А.А. Организация региональных комплексов утилизации отходов металлургии Украины / А.А. Минаев, Н.И. Конищева, И.П. Навка, В.И. Ростовский // Семинар по черной металлургии и рециркуляции, 24-27 апреля 1995 г.: доклады. – Дюссельдорф (Германия). – 1995. – С. 5.
3. Хазан В.Б. На шляху до екологічно стійкого використання ресурсів в Україні: проблема накопичення промислових відходів / В.Б. Хазан, О.К. Лівшиць. – Дніпропетровськ: Січ, 1999. – 27 с.
4. Мандзюк І.А. Питання поводження з промисловими та побутовими відходами / І.А. Мандзюк // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2003. – № 3. – С. 41 – 43.
5. Шавкат Б. Последний кирпич / Б. Шавкат // Бизнес. – 2006. – № 35. – С. 106 – 109.
6. Будівельні матеріали. Цегла і камені силікатні. ТУ: ДСТУ Б В.2.7.-80-98. – [Чинний від 1999-03-01]. – К.: Держбуд України, 1998. – 28 с. – (Національний стандарт України).
7. Слободяник И.Я. Строительные материалы и изделия: учебн. для студ. строит. инст. и факульт. / И.Я. Слободяник. – К.: Вища школа, 1973. – 376 с.
8. Горчаков Г.И. Строительные материалы: учебн. для студ. строит. специальн. висш. учебн. завед / Г.И. Горчаков, Ю.М. Баженков. – М.: Стройиздат, 1986. – 688 с.
9. Боженков П.И. Технология автоклавных материалов: учебн. для студ. ВУЗов, специальн. «Произв. строит. изд. и констр.» / И.П. Боженков. – Л.: Стройиздат, 1978. – 368 с.
10. Леонтьев Е.Н. Роль цементирующего вещества в создании прочности плотного (тяжелого) силикатного бетона / Е.Н. Леонтьев // Автоклавные бетоны и изделия на их основе. – 1972. – С. 33 – 45.
11. Кржеминский, С.А. К теории интенсификации процесса автоклавного твердения силикатных материалов на основе извести / С.А. Кржеминский // Сборник трудов РОСНИИМС. – 1953. – № 4. – С. 127 – 137.

12. Taylor H.F.W. Hydrated calcium silicates. Part V. The water content of calcium silicate hydrate / H.F.W. Taylor // J. Chem. Soc. – 1953. – P. 163 – 171.

13. Peppler R.B. System of  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  at 180 °C / R.B. Peppler // J. Res. NBS. – 1955. – Vol. 54. – № 4. – P. 205 – 211.

14. Kalousek G.L. Studies in the lime-rich crystalline solid phases in the system lime–silica–water / G.L. Kalousek, J.S. Logindise, V.H. Dodson // J. Amer. Ceram. Soc. – 1954. – Vol. 37. – № 1. – P. 7 – 13.

15. Бутт Ю.М. Твердение вяжущих при повышенных температурах / Ю.М. Бутт, Л.Н. Рашкович. – М.: Госстройиздат, 1969. – 232 с.

16. Хинт И.А. Основы производства силикатных изделий / И.А. Хинт. – Л.: Госстройиздат, 1962. – 604 с.

17. Knibbs N.V.S. Lime and limestone: the Origin, Occurrence, Properties, Chemistry, Analysis and Testing of Limestone, Dolomite and their Products, and teory of lime – burning and Hydration / N.V.S. Knibbs, B.J. Gee. – Canade: H.L. Hall Corporation LTD, 1974. – 232 p.

18. Григорьев П.Н. Применение извести в строительстве: монография / Григорьев П.Н.; под ред. А.М. Щепетов. – М.: Госстройиздат, 1952. – 80 с.

19. Осин Б.В. Негашенная известь как новое вяжущее вещество / Осин Б.В. – М.: Промстройиздат, 1954. – 384 с.

20. Гулинова Л.Г. Технология автоклавных строительных материалов / Гулинова Л.Г., Корнилович Ю.Е., Скатынский В.И. – К.: Госстройиздат, 1958. – 256 с.

21. Будников П.П. Определение активности извести и ускорение ее гашения / П.П. Будников, Л.Г. Гулинова, М.И. Гершман // Строительные материалы. – 1956. – № 7. – С. 16 – 25.

22. Ведь Е.И. Физико-химические основы технологии автоклавных строительных материалов / Е.И. Ведь, Г.М. Бакланов, Е.Ф. Жаров. – К.: Будівельник, 1966. – 212 с.

23. Бутт Ю.М. Синтез индивидуальных фаз в системе  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  / Ю.М. Бутт, О.М. Грачева, Л.Н. Рашкович, А.А. Майер // Изучение автоклавных материалов и их применению в строительстве: межвузовская конференция, 1959 г.: доклады. – Л., 1959. – С. 274 – 280.

24. Красильников К.Г. Химические процессы в дисперсных телах (исследование системы  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ) / К.Г. Красильников // Собрание по химии цемента: труды. – М., 1956. – С. 351 – 380.

25. Assarson G. Hydrothermal reaction between calcium hydroxide and silica: the reaction between 120 °C and 160 °C / G. Assarson // J. Phys. Chem. – 1957. – Vol. 62. – № 2. – P. 223 – 228.

26. Assarson G. Hydrothermal reaction between calcium hydroxide and silica: the reaction between 180 °C and 220 °C / G. Assarson // J. Phys. Chem. – 1957. – Vol. 61. – № 4. – P. 473 – 479.

27. Assarson G.J. Hydrothermal reaction between calcium hydroxide and amorphous silica / G.J. Assarson, E. Rydberg // J. Phys. Chem. – 1956. – Vol. 60. – № 4. – P. 397 – 404.

28. Flint E.P. Formation of hydrated calcium silicates at elevation temperatures and pressures / E.P. Flint, H.F. Mc. Murder, L.S. Wells // J. Res. NBS. – 1938. – Vol. 21. – № 5. – P. 617 – 638.

29. Kalousek G.L. Crystal chemistry of hydrous calcium silicates. Part III. Morphology and other properties of tobermorite and related phases / G.L. Kalousek, A.F. Prebus // J. Amer. Ceram. Soc. – 1958. – Vol. 41. – № 4. – P. 124 – 132.

30. Taylor H.F.W. Hydrated calcium silicates. Part I. Compounds formation at ordinary temperatures / H.F.W. Taylor // J. Chem. Soc. – 1950. – № 12. – P. 3682 – 3690.

31. Taylor H.F.W. The Calcium Silicate Hydrates / H.F.W. Taylor // V Internat. Symposium on the Chemistry of Cement. – Tokio, 1968. – Part 1. – P. 1 – 26.

32. Тейлор Х.Ф. Гидротермальные реакции в системе  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  и автоклавная обработка цементных и цементно-кремнеземистых продуктов / Х.Ф. Тейлор // IV межд. конгр. по химии цемента. – М., 1964. – С. 159 – 200.

33. Luke K. Place studies of pozzolanic stabilized calcium silicate hyd-rates at 180 °C / K. Luke // Cem. and Concr. Res. – 2004. – Vol. 34. – № 9. – P. 1725 – 1732.

34. Siaucionos R. Formation of  $\text{CaO}$  and amorphous  $\text{SiO}_2$  or quartz / R. Siaucionos, K. Baltakys // Cem. and Concr. Res. – 2004. – Vol. 34. – № 11. – P. 2029 – 2036.

35. Мамедов Х.С. Кристаллическая структура минералов волластонитовой группы / Х.С. Мамедов, Н.В. Белов // Записки Всесоюз-

ного минералогического общества. – 1956. – Вып. 85. – № 1. – С. 13 – 38.

36. Бернал Дж. Структура цементных гидратированных соединений / Дж. Бернал // III Международный конгресс по химии цемента. – М., 1958. – 137 с.

37. Мамедов Х.С. Кристаллическая структура ксонотлита / Х.С. Мамедов, Н.В. Белов // Докл. АН СССР. – 1955. – Т. 104, № 4. – С. 614 – 618.

38. Куколев Г.В. Химия кремнезема и физическая химия силикатов: учебн. для студ. вузов / Г.В. Куколев. – М.: Высшая школа, 1966. – 464 с.

39. Мамедов Х.С. Кристаллическая структура тоберморита / Х.С. Мамедов, Н.В. Белов // Докл. АН СССР. – 1958. – Т. 123, № 1. – С. 163 – 165.

40. Merlino S. The real structure tobermorite 11Å normal and anomalous form, OD character and polytypic modifications / S. Merlino, E. Bonassorsi, T. Armbruster // European Journal of Mineralogy, 2001. – Vol. 13. – № 3. – PP. 557 – 590.

41. Бетехтин А.Г. Минералогия / А.Г. Бетехтин. – М.: Госгеологиздат, 1950. – 958 с.

42. Эйтель В. Физическая химия силикатов / В. Эйтель; [пер. с англ.]. – М.: ИЛ, 1962. – 1055 с.

43. Megow H.D. Hydroxyl groups in afvillite / H.D. Megow // Acta Cryst. – 1949. – Vol. 2 – № 6. – P. 419.

44. Megow H.D. Structure of afvillite / H.D. Megow // Acta Cryst. – 1952. – Vol. 5 – № 4. – P. 477.

45. Геллер Л. Термическое разложение гидросиликатов кальция / Л. Геллер // Третий международный конгресс по химии цемента. – М., 1958. – С. 157 – 162.

46. Heller L. Hydrated calcium silicates. Part III. Hydrothermal reactions of lime: silica molar ration 3 : 2 / L. Heller, H.F.W. Taylor // J. Chem. Soc. – 1952. – P. 1018 – 1020.

47. Мамедов Х.С. Кристаллическая структура гиллебрандита / Х.С. Мамедов, Н.В. Белов // Докл. АН СССР. – 1958. – Т. 123, № 1. – С. 741 – 743.

48. Волженский А.В. Минеральные вяжущие вещества: для студ. вузов / А.В. Волженский. – [4-е изд., перераб. и доп.]. – М.: Стройиздат, 1986. – 464 с.

49. Кузнецова Т.В. Физическая химия вяжущих материалов: учебник для хим.-технол. спец. вузов / Т.В. Кузнецова, И.В. Кудряшов, В.В. Тимашев. – М.: Высшая школа, 1989. – 384 с.

50. Зимон А.Д. Коллоидная химия / А.Д. Зимон. – М.: Химия, 1995. – 336 с.

51. Айлер Р. Коллоидная химия кремнезема и силикатов / Р. Айлер. – М.: Госстройизда, 1989. – 395 с.

52. Greenberg S.A. The chemical reaction of calcium hydroxide by silica / S.A. Greenberg // J. Phys. Chem. – 1956. – Vol. 60, № 3. – P. 325 – 330.

53. Greenberg, S.A. The chemical reactions of calcium hydroxide, silica and water mixture at 82° / S.A. Greenberg // J. Phys. Chem. – 1957. – Vol. 61, № 3. – P. 373 – 374.

54. Волженский А.В. Производство автоклавных строительных материалов и изделий / А.В. Волженский // Третье Всесоюзное совещание по строительству, 10-12 апреля 1958 г.: сокращенный стенографич. отчет. – М., 1958. – С. 53 – 56.

55. Волженский А.В. Водотермическая обработка строительных материалов в автоклавах. Тепловой баланс для запаривания силикатного кирпича / А.В. Волженский // Сообщ. института строит. техн. Академии Архитектуры СССР. – 1944. – Вып. 15. – С. 55.

56. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. – М.: Наука, 1979. – 381 с.

57. Сегалова Е.Е. Современные физико-химические представления о процессах твердения минеральных вяжущих веществ / Е.Е. Сегалова, П.А. Ребиндер // Строительные материалы. – М.: Стройиздат. – 1960. – № 1. – С. 21 – 23.

58. Плугин А.Н. Электрогетерогенные взаимодействия при твердении цементных вяжущих: автореф. дисс. на соискание уч. степени докт. хим. наук: спец. 02.00.11 «Коллоидная химия» / А.Н. Плугин. – Киев, 1989. – 83 с.

59. Плугин А.Н., Плугин А.А. Коллоидно-химические аспекты прочности и водостойкости различных вяжущих и композиционных материалов // Proc. of 4<sup>th</sup> Intern. Conf. "Modern Building Materials, Structures and Techniques". – Vilnius: Technika, 1995. – Vol. 1. – P. 206 – 211.

60. Дерягин Б.В. Теория гетерокоагуляции, взаимодействия и слипания разнородных частиц в растворах электролитов / Б.В. Дерягин // Коллоидный журнал. – 1964. – Т. 16. – № 6. – С. 425.

61. The Mecanism of Water and Ionic Permeability of Concrete / A.N. Plugin, I.G. Procopova, S. Wild, A.A. Plugin // Proc. of 10<sup>th</sup> Intern. Congr. of the Chemistry of Cement. – Goteborg: Inform. Trycket, 1997. – Vol. 4. – 4 iv075. – P.8.

62. Shaw S. Hydrothermal formation of the calcium silicate hydrates, tobermorite ( $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) and xonotlite ( $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$ ): an in situ synchrotron study / S. Show, S.M. Clark, C.M.B. Henderson // Chem. geology. – 2000. – Vol. 167. – № 1. – P. 129 – 140.

63. A realistic moleular model of cement hydrates / R.J.-M. Pellenq, A. Kushima, R. Shahsavari at al. [Электронный ресурс] // режим доступа: [www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.0902180106](http://www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.0902180106)

64. Бутт Ю.М. Общая технология силикатов / Ю.М. Бутт, Г.Н. Дудеров, М.А. Матвеев. – М.: Госстройиздат, 1962. – 459 с.

65. Общая технология силикатов / под ред. А.А. Пащенко. – К: Вища школа, 1983. – 405 с.

66. Кржеминский С.А. К теории интенсификации процесса автоклавного твердения силикатных материалов на основе извести / С.А. Кржеминский // Сб. тр. РОСНИИМС. – 1953. – № 4. – С. 127 – 137.

67. Будников П.П. К теории интенсификации процесса автоклавного твердения силикатных материалов на основе извести / П.П. Будников, М.А. Матвеев, С.И. Юрчак // Доклады АН СССР. – 1952. – Т. 84, № 5. – С. 1021 – 1024.

68. Волженский В.А. Применение зол и топливных шлаков в производстве строительных материалов / В.А. Волженский, И.А. Иванов, Б.Н. Виноградов. – М.: Стройиздат, 1984. – 255 с.

69. Мчедлов-Петросян О.П. Влияние комплекса химических добавок на синтез свойств бетона при термообработке / [О.П. Мчедлов-Петросян, Ю.Л. Воробьев, Д.А. Угинчус, В.А. Ушеров-Маршак] // Труды ХИИТа. – М.: Транспорт. – 1965. – С. 31 – 43.

70. А. с. 1520048 СССР, МКИ<sup>4</sup> С 04 В 28/20. Сырьевая смесь для изготовления силикатных изделий / Тортубиев Б.Ф.,



Шахаев А.Ш. (Дагест. политехн. инст.). – № 4218258/31–33; заявл. 17.02.87; опубл. 07 11 89, бюл. № 41.

71. Дворкин Л.И. Строительные материалы из отходов промышленности: учебн. пос. студ. вузов / Л.И. Дворкин, И.А. Пашков. – К.: Вища школа, 1989. – 208 с.

72. Аяпов У.А. Твердение вяжущих с добавками – интенсификаторами / У.А. Аяпов, Ю.М. Бутт. – Алма-Ата: Наука, 1978. – 255 с.

73. Боженков Г.И. Цементы автоклавного твердения и изделия на их основе / Г.И. Боженков, В.И. Кавалерова, В.С. Сальникова. – Л.: Госстройиздат, 1963. – 200 с.

74. А. с. 1567547 СССР, МКИ<sup>5</sup> С 04 В 28/18. Сырьевая смесь для изготовления силикатного кирпича / О.А. Волина, И.Б. Удачкин, Ю.Н. Червяков, Г.М. Богатырев; Гос. НИИ строит. матер. и изд. – № 4421747/23–33; заявл. 06.05.88; опубл. 30.05.90, Бюл. № 20.

75. Оратовская А.А. Промышленные отходы – вторичное сырье стройиндустрии / А.А. Оратовская, Ю.И. Меркулов, Л.Ш. Галеева // Строительные материалы и защита от коррозии. – 2006. – Вып. 72. – С. 69 – 68.

76. Гранковский И.Г. Структурообразование в минеральных вяжущих системах / Гранковский И.Г. – К.: Наукова думка, 1984. – 300 с.

77. Дворкин Л.И. Цементные бетоны с минеральными наполнителями / [Л.И. Дворкин, В.И. Соломатов, В.Н. Выровой, С.Н. Чудновский]. – К.: Будівельник, 1991. – 136 с.

78. Шмыгальский В.Н. Добавки к бетонам и растворам / В.Н. Шмыгальский, Г.А. Тропникова. – Новосибирск: НИИЖТ, 1974. – 39 с.

79. Shan Wegio. A new kind of eco-cement made of cement kiln dust and granular blast furnace slag / Shan Wegio, Zhou Mingkai, Zhao Qinglin // J. Wugan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed. – 2006. – Vol. 21 – № 1. – P. 143 – 146.

80. Мчедлов-Петросян О.П. Химия неорганических строительных материалов / О.П. Мчедлов-Петросян. – [2-е изд., перераб. и доп.]. – М.: Стройиздат, 1988. – 304 с.

81. Афанасьев Н.Ф. Добавки в бетоны и растворы / Н.Ф. Афанасьев, М.К. Целуйко. – К.: Будівельник, 1989. – 128 с.

82. Дмитриев А.М. Направленное регулирование свойств цементов химическими добавками / А.М. Дмитриев, Т.В. Кузнецова // Бетон и железобетон. – 1981. – № 9. – С. 5 – 6.

83. Пат. 2358930 Российская Федерация, МПК С 04 В 11/00. Минеральное вяжущее / Коршунов А.Н., Фуфаева С.М.; заявитель и патентообладатель Казанский ГипроНИИАвиапром. – № 2008102147/03; заявл. 10.01.2006; опубл. 20.06.2009, Бюл. № 17.

84. Ратинов В.Б. Добавки в бетон / В.Б. Ратинов, Т.И. Розенберг. – М.: Стройиздат, 1989. – 188 с.

85. Giergiczny Z. Cement z dodatkami mineralnymi w technologii betonów nowej generacji / [Z. Giergiczny, J. Malolepszy, J. Szwabowski, J. Śliwiński]. – Opole: Wydawnictwo Instytut Śląski SP. z O.O. w Opolu, 2002. – 191 p.

86. Collins C.L. Examination of the effects of LiOH, LiCl and LiNO<sub>3</sub> on alkali-silica reaction / [C.L. Collins, J.H. Ideker, G.S. Willis, K.E. Kurtis] // Cem. And Concr. Res. – 2004. – Vol. 34, № 8. – P. 1403 – 1415.

87. Никифоров А.П. Добавки к бетону. Состояние и перспективы / А.П. Никифоров // Будівельні конструкції. – Вип. 56. – С. 186 – 190.

88. Пащенко А.А. Особенности составов портландцементов с добавками солей щелочных металлов / А.А. Пащенко // Цемент. – 1990. – № 7. – С. 17 – 19.

89. Stade H. On the reaction of C – S – H (di, poly) with alkali hydroxides / H. Stade // Cement and Concrete research. – 1989. – Vol. 19. – № 5. – P. 802 – 810.

90. Воробьев В.А. Лабораторный практикум по общему курсу строительных материалов: учебн. пособ. для студ. вузов / В.А. Воробьев. – [4-е изд., перераб. и доп.]. – М.: Высшая школа, 1978. – 248 с.

91. Природні піски для виробництва будівельних матеріалів. Терміни та визначення: ДСТУ Б А. 1.-1-55-94. – [Чинний від 1995-01-01]. – К.: Держбуд України, 1997. – 21 с. – (Національний стандарт України).

92. Корогодская А.Н. Использование отходов химического производства при изготовлении барийсодержащих цементов на их основе / А.Н. Корогодская, Г.Н. Шабанова, И.В. Гуренко и др. // Строительные материалы. – 2004. – № 3. – С. 14 – 15.

93. Бутт Ю.М. Практикум по химической технологии вяжущих материалов / Ю.М. Бутт, В.В. Тимашев. – М.: Высшая школа, 1973. – 500 с.
94. Состав и свойства золы и шлака ТЭС: справ. пособие / под ред. В.А. Мелентьева. – Л.: Энергоатомиздат, 1985. – 285 с.
95. Горшков В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ / В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.П. Савельев. – М.: Высшая школа, 1981. – 335 с.
96. Ларионова З.М. Фазовый состав и прочность цементного камня и бетона / З.М. Ларионова, Л.В. Никитина, В.Р. Гарашин. – М.: Стройиздат, 1977. – 263 с.
97. Берг Л.Г. Введение в термографию / Берг Л.Г. – М.: Наука, 1969. – 395 с.
98. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: в 2-х книгах / [Гоулдстейн Дж., Ньюберн Д., Эчлин П. и др.]; [пер. с англ.]. – М.: Мир, 1984. – Книга 2. – 1984. – 348 с.
99. Бабушкин В.И. Термодинамика силикатов / В.И.Бабушкин, Г.М. Матвеев, О.П. Мчедлов-Петросян. – М.: Стройиздат, 1986. – 408 с.
100. Будников П.П. Реакции в смесях твердых веществ / П.П. Будников, А.М. Гинстлинг. – [3-е изд., исправ. и доп.]. – М.: Стройиздат, 1971. – 488 с.
101. Мчедлов-Петросян О.П. Химическая термодинамика в решении вопросов технологии строительных материалов / О.П. Мчедлов-Петросян, В.И. Бабушкин // Журн. ВХО им. Менделеева. – 1960. – Т. 5, № 2. – С. 126 – 133.
102. Tamman G. Zur Termodynamik der reationen in den Gemengen zweier Kristallarten / G. Tamman // Ges. d. Wiss. Nachrichten. Math-Phys. Klasse. – 1924. – № 2. – P. 159.
103. Tamman G. Chemische Reaktionen in pulverförmigen Gemen-gen zweier Kristallarten / G. Tamman // Z. anorg. allg. Chem. – 1925. – Vol. 149, № 21. – P. 21 – 28.
104. Бабушкин В.И. Приложение термодинамики и технологии силикатных материалов / В.И. Бабушкин // Сб. тр. ХИИТ. – 1960. – Вып. 39. – С. 97.
105. Глинка Н.Л. Общая химия: учеб. пос. для студ. вузов / Н.Л. Глинка. – [19-е изд., перераб.]. – 1977. – 720 с.

106. Ландия Н.А. Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ при стандартной энтропии / Ландия Н.А. – Тбилиси: АНГрузССР, 1962. – 221 с.
107. Ландия Н.А. Термодинамическое изучение твердофазовых реакций в системе окись кальция – кремнезем / Н.А. Ландия // ЖФХ. – 1952. – Т. 26, № 12. – С. 1758 – 1790.
108. Гоникберг М.Г. Химическое равновесие и скорость реакций при высоких давлениях / М.Г. Гоникберг. – [3-е изд., перераб. и доп.]. – М.: Химия, 1969. – 427 с.
109. Мчедлов-Петросян О.П. О роли структурной аналогии и сте-хиометрии при термодинамическом исследовании силикатов / О.П. Мчедлов-Петросян, В.И. Бабушкин // Кристаллография. – 1961. – Т. 6, № 6. – С. 933 – 936.
110. Шабанова Г.Н. Термодинамические исследования гидросиликатов кальция / Г.Н. Шабанова, С.А. Киселева, Д.Ю. Шванык // Вісник НТУ «ХП». – 2008. – Вип. 13. – С. 157 – 162.
111. Киреев В.А. Курс физической химии: учебн. для хим. спец. вузов / Киреев В.А. – М.: Госхимиздат, 1955. – 832 с.
112. Алексеев В.Н. Количественный анализ / В.Н. Алексеев. – М.: Госхимиздат, 1963. – 568 с.
113. Полинг Л.К. Общая химия / Л.К. Полинг; пер. с англ. В.М. Сахарова; под ред. М.Х. Карапетьянца. – [3-е изд.]. – М.: Мир, 1974. – 846 с.
114. Технический анализ / [К.И. Годовская, Л.В. Рябина, Г.Ю. Новик, М.М. Гернер]. – [2-е изд.]. – М.: Высшая школа, 1972. – 488 с.
115. Надеинский Б.П. Теоретические обоснования и расчеты в аналитической химии / Б.П. Надеинский. – М.: Высшая школа, 1959. – 444 с.
116. Справочник химика: в 6 т. / глав. ред. Б.П. Никольский. – [3-е изд., испр.]. – Л.: Химия, 1971. – Т. 1. – 1072 с.
117. Влияние зернового состава песка на прочностные характеристики силикатного кирпича / Г.Н. Шабанова, С.А. Киселева, А.В. Шапка, Л.А. Катковникова // Вісник НТУ «ХП». – 2005. – Вип. 52. – С. 32 – 35.
118. Влияние добавок твердых промышленных отходов на прочностные характеристики силикатного кирпича / С.А. Киселева,

Г.Н. Шабанова, А.В. Шапка, Ф.А. Васютин // Вісник НТУ «ХП». – 2006. – Вип. 44. – С. 121 – 129.

119. Влияние добавок электролитов на режим гидротермальной обработки силикатного кирпича / С.А. Киселева, Г.Н. Шабанова, А.В. Шапка и др. // Вісник НТУ «ХП». – 2007. – Вип. 3. – С. 88 – 96.

120. Кисельова С.О. Використання промислових відходів при виготовленні силікатної цегли – шлях до поліпшення екологічної обстановки / С.О. Кисельова, О.В. Шапка, Г.М. Шабанова // Безпека життєдіяльності людини як умова сталого розвитку сучасного суспільства: III міжнарод. науч.-практ. конф., 15 – 17 окт. 2009 г.: доклади. – Х., 2010. – С. 250 – 255.

121. Киселева С.А. Ресурсо- и энергосберегающая технология силикатного кирпича / С.А. Киселева, Г.Н. Шабанова // Хімія і сучасні технології: IV Міжнародна науково-техн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених, 22-24 квіт. 2009 р.: тези доп. – Дніпропетровськ, 2009. – С. 212.

122. Киселева С.А. Влияние комплексных добавок на прочностные характеристики и режим гидротермальной обработки силикатного кирпича / С.А. Киселева, Г.Н. Шабанова, Д.Ю. Шванык // Зб. наук. праць Сучасні проблеми технології неорганічних речовин. – Дніпродзержинськ: Дніпродз. ДТУ. – 2008. – С. 114 – 118.

123. Возможность утилизации отходов производства мелющих тел для шаровых мельниц при изготовлении силикатного кирпича / А.В. Шапка, Л.А. Катковникова, Г.Н. Шабанова, С.А. Киселева // Безпека життєдіяльності: Міжнародна наук.-медод. конф., 6-8 грудня 2005 р.: тези доп. – Х., 2005. – С. 63 – 64.

124. Шабанова Г.Н. Влияние минеральных добавок – отходов производства на режим гидротермальной обработки силикатного кирпича / Г.Н. Шабанова, А.В. Шапка, С.А. Киселева // Безпека життєдіяльності: Міжнародна наук.-медод. конф., 5-7 грудня 2006 р.: тези доп. – Х., 2006. – С. 55 – 56.

125. Шабанова Г.Н. Отходы – ценное сырье для промышленности строительных материалов / Г.Н. Шабанова, А.Н. Корогодская, С.М. Логвинков и др. // Сотрудничество для решения проблемы отходов: III Международной конференции, 7-8 февр. 2006 г.: тезисы докладов. – Харьков. – 2006. – С. 106 – 107.

126. Шваник Д.Ю. Використання відходів при виробництві силікатної цегли / Д.Ю. Шваник, Г.М. Шабанова, С.О. Кисельова,

І.В. Гуренко // Безпека життєдіяльності: Міжнародна наук.-метод. конф., 4-6 грудня 2007 р.: тези доп. – Х., 2007. – С. 90 – 91.

127. Кисельова С.О. Вплив добавок-електролітів на режим гідротермальної обробки вапняно-піщаних виробів / [С.О. Кисельова, О.В. Шапка, Т.О. Коваленко та ін.] // Безпека життєдіяльності: Міжнародна наук.-метод. конф., 4-6 грудня 2007 р.: тези доп. – Х., 2007. – С. 28 – 29.

128. Будников П.П. Влияние величины зерна и температуры гидротермальной обработки на силикатные материалы / П.П. Будников, Н.В. Петровых // Тр. МХТИ им. Д.И. Менделеева. – 1957. – Вып. 24. – С. 96 – 110.

129. Jander W. Zur Theorie der aktiven gebilde, die bei Beginn einer Reaction in festen Zustand auftreten (nach Versuchen von H. Herrmann) / W. Jander // Z. anorg. Chem. – 1939. – Vol. 241. – P. 225 – 252.

130. Jander W. Reactions in the solid state at higher temperatures (XIII). Reaction course in the formation of Mg, Sr and Ba silicates / W. Jander, J. Wuhrer // Z. anal. Chem. – 1936. – Vol. 226. – P. 225 – 247.

131. Мамыкин, П.С. Кинетика образования силикатов в системе  $\text{CaO} - \text{SiO}_2$  / П.С. Мамыкин, С.Г. Златкин // ЖФХ. – 1937. – Т. 9, № 3. – С. 393.

132. Журавлев В.Ф. Кинетика реакций образования алюминатов и роль минерализаторов в этом процессе / В.Ф. Журавлев, И.Г. Лесохин, Р.Г. Темпельман // ЖПХ. – 1948. – Т. 21. – № 9. – С. 887 – 902.

133. Guillissen J. Studies on Zinc and Barium Ferrites / J. Guillissen, P.J. Van Rysselberghe // Trans. Am. Electrochem. Soc. – 1931. – № 59. – P. 95 – 106.

134. Jagitsch R. Beitrag zur Deutung des Reaktionsmechanismus bei der mischen / R. Jagitsch // I. Arkiv. Kemi, Mineralogi och Geologi. – 1942. – Vol. 15 A, № 17. – P. 1 – 37.

135. Гинстлинг А.М. О диффузионной кинетике реакций в сферических частицах / А.М. Гинстлинг, Б.М. Броунштейн // Журн. прикл. химии. – 1950. – Т. 23, № 12. – С. 1249 – 1259.

136. Low temperature synthesis and characterization of nesquehonite / [J.T. Klopogge, W.N. Martens, L. Nothdurft et al.] // Journal of Materials Science Letters, 2003. – Vol. 22, №11. – P. 825 – 829.

137. Гидросиликаты кальция. Синтез монокристаллов и кристаллохимия / В.В. Илюхин, В.А. Кузнецов, А.Н. Лобачев, В.С. Бакмутов. – М.: Наука, 1979. – 184 с.

138. Плугін А.М. Фізико-хімічна механіка будівельних матеріалів і конструкцій. Ч. 2: [навчальний посібник] / А.М. Плугін, Л.В. Трикоз, А.А. Плугін. – Харків: ХарДАЗТ, 1999. – 134 с.

139. Ларионова З.М. Петрографія цементов и бетонов / З.М. Ларионова, Б.Н. Виноградов. – М.: Стройиздат, 1974. – 348 с.

140. Шейкин А.Е. Структура и свойства цементных бетонов / А.Е. Шейкин, Ю.В. Чеховский, М.И. Бруссер. – М.: Стройиздат, 1979. – 344 с.

141. Физико-химические основы формирования структуры цементного камня / Л.Г. Шпынова, В.И. Чих, М.А. Саницкий и др. – Львов: Вища школа, 1981. – 158 с.

142. Эмралиева С.А. Ультрадисперсные пуццолановые добавки для гидроизоляционных растворов: автореф. дисс. на соиск. уч степени канд. техн. наук.: спец. 05.23.05 «Строительные материалы и изделия» / С.А. Эмралиева. – Челябинск, 2009. – 22 с.

143. Шабанова Г.Н. Влияние времени автоклавной обработки на механическую прочность силикатных изделий / Г.Н. Шабанова, А.В. Шапка, С.А. Киселева // Зб. наук. праць УкрДАЗТ. – 2006. – Вип. 72. – С.180 – 184.

144. Шапка О.В. Кінетичні особливості процесів фазоутворення в системі  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  / О.В. Шапка, О.В. Костиркін, С.О. Кисельова, Г.М. Шабанова // Зб. наук. пр. української державної академії залізничного транспорту. – 2010. – Вип. 113. – С. 15 – 19.

145. Будівельні матеріали. Методи визначення водопоглинання, густини і морозостійкості будівельних матеріалів і виробів: ДСТУ Б В.2.7-42-97. – [Чинний від 1997-07-01]. – К.: Держкоммістобудування України, 1997. – 19 с.

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ГЛАВА 1	
ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКЕ ИЗВЕСТКОВО- ПЕСЧАНЫХ СМЕСЕЙ.....	5
1.1 Особенности технологии силикатного кирпича.....	7
1.2 Система $CaO - H_2O$ .....	17
1.3 Система $CaO - SiO_2 - H_2O$ .....	20
1.3.1 Индивидуальные фазы в системе $CaO - SiO_2 - H_2O$ .....	21
1.3.2 Механизм взаимодействия компонентов в системе $CaO - SiO_2 - H_2O$ .....	27
1.4 Влияние дисперсности кремнезема на характер взаимо- действия извести и кварца при автоклавной обработке.....	32
1.5 Добавки, интенсифицирующие процесс автоклавной об- работки известково-песчаных смесей.....	33
ГЛАВА 2	
СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	39
2.1 Характеристика сырьевых материалов.....	39
2.2 Методы исследования.....	47
ГЛАВА 3	
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В СИСТЕМЕ $CaO - SiO_2 - H_2O$ .....	50
3.1 Формирование термодинамической базы гидросиликатов кальция, образующихся при гидротермальной обработке из- вестково-песчаных смесей.....	50
3.2 Термодинамический анализ реакций в системе $CaO - SiO_2 - H_2O$ .....	57
ГЛАВА 4	
РАЗРАБОТКА КОМПЛЕКСНОЙ ДОБАВКИ, ИНТЕНСИФИЦИРУЮЩЕЙ ПРОЦЕСС АВТОКЛАВНОЙ ОБРАБОТКИ СИЛИКАТНОГО КИРПИЧА.....	71
4.1 Влияние тонкодисперсной добавки отхода мелющих тел	



на свойства силикатного кирпича.....	71
4.2 Влияние активных тонкодисперсных добавок–отходов промышленности на физико-механические свойства силикатного кирпича.....	79
4.3 Влияние добавок-электролитов на параметры гашения извести.....	87
4.4 Влияние добавок-электролитов на режим гидротермальной обработки силикатного кирпича и его физико-механические свойства.....	92
4.5 Влияние комплексных добавок на режим гидротермальной обработки силикатного кирпича и его прочностные характеристики.....	101
ГЛАВА 5	
КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ	
ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ $CaO - SiO_2 - H_2O$ .....	110
5.1 Оптимизация параметров гидротермальной обработки силикатного кирпича и уточнение его рационального	
Состава.....	110
5.2 Кинетические особенности процессов фазообразования в системе $CaO - SiO_2 - H_2O$ .....	116
5.3 Исследование продуктов гидратации известково-песчаных смесей рациональных составов.....	124
ГЛАВА 6	
АПРОБАЦИЯ ЭНЕРГО- И РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩЕЙ	
ТЕХНОЛОГИИ СИЛИКАТНОГО КИРПИЧА...	153
6.1 Определение физико-механических и технических свойств образцов силикатного кирпича.....	153
6.2 Выпуск экспериментальной партии силикатного кирпича в лабораторных условиях.....	154
6.3 Выпуск экспериментальной партии силикатного кирпича в полупромышленных условиях.....	155
ВЫВОДЫ.....	158
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	162
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	171