

*Доктори техн. наук М.І. Ворожбіян (УкрДАЗТ),
Г.М. Шабанова (НТУ «ХП»),
канд. техн. наук С.О. Кисельова (УкрДАЗТ)*

M.I. Vorozhbiyan, G.M. Shabanova, S.O. Kiseleva

**ДОСЛІДЖЕННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ ВПЛИВУ
КРЕМНЕЗЕМВМІСНОГО ШЛАМУ НА ПРОЦЕСИ
ФАЗОУТВОРЕННЯ В СИСТЕМІ $CaO - SiO_2 - H_2O$**

**FEATURES OF PHASE FORMATION PROCESSES
IN THE SYSTEM OF $CaO - SiO_2 - H_2O$ IN PRESENCE
MICRONIZED SILICA CONTAINING SLAM**

Постановка проблеми. Останніми роками в Україні велику увагу приділяють розробленню технологій, спрямованих на ресурсо- та енергозбереження, що пояснюється обмеженістю та вичерпністю запасів сировини, зростанням цін на енергоносії, високим екологічним навантаженням на навколишнє природне середовище. Актуальною є й проблема утилізації твердих промислових відходів, зберігання яких завдає економічних та екологічних збитків, пов'язаних із забрудненням атмосфери й гідросфери, виведенням з обороту родючих земель та ін.

Широко застосовуваним будівельним матеріалом у галузі будівельної промисловості є силікатна цегла, сировиною для якої є вапно, пісок та вода. Сформовані пресуванням вироби піддають гідротермальній обробці, технологічними параметрами автоклавування є: тиск – від 0,8 до 1,2 МПа, час витримки виробів під тиском – від 8 до 12 год [1]. Один з напрямків модернізації виробництва силікатної цегли пов'язаний зі створенням енергоефективних технологій; шляхом вирішення даної проблеми може стати введення до складу сировинної суміші силікатної цегли відходів промисловості.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Вивченню процесів фазо- та

структуроутворення в системі $CaO - SiO_2 - H_2O$ присвячені дослідження багатьох авторів [2-5]. Установлено, що при хімічній взаємодії компонентів системи в гідротермальних умовах формуються гідросилікати кальцію, що надають міцності виробам. На кінетику фазо- та структуроутворення впливають природа сировини, стехіометрія компонентів, їх дисперсність, температура та наявність добавок. Установлено, що забезпечити пріоритет та стабільність формування фаз таких низькоосновних гідросилікатів кальцію, як $CSH(B)$ та тоберморит і реалізувати кристалізацію новоутворень з щільною мікроструктурою дозволяє масове співвідношення $CaO:SiO_2 = 1:1$ [6 – 8].

На фазовий склад продуктів реакції значно впливає вид кремнеземного компонента, так, при використанні кремнегелю фази низькоосновних гідросилікатів утворюються на більш ранніх строках [3].

Формуванню щільної мікроструктури силікатного матеріалу сприяє введення у сировинну суміш добавок електролітів. Електроліти змінюють кінетику гасіння вапна, наприклад, при наявності хлорид-іону розчинність $Ca(OH)_2$ зростає, що прискорює його взаємодію з кремнеземом. Крім того, хлориди металів прискорюють

коагуляцію колоїдних новоутворень, що інтенсифікує процеси твердіння.

Постановка завдання. Метою дослідження є встановлення принципової можливості застосування тонкодисперсного відходу – кремнеземвмісного шламу, як компонента в'язучого сировинної суміші для силікатних виробів та встановлення особливостей процесів фазоутворення в системі $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при наявності кремнеземвмісного шламу.

Виклад основного матеріалу дослідження. У результаті дослідження сухого кремнеземвмісного шламу встановлено, що він має розвинену поверхню, питома площа якої складає $2328,3 \text{ м}^2/\text{кг}$. Елементний фізико-хімічний аналіз шламу показав, що основними хімічними елементами в його складі є, мас. %: $\text{Na} - 5 - 7$, $\text{Al} - 1,8$; $\text{Si} - 59,3$, $\text{Cl} - 7,0$, $\text{Ca} - 14,2$, також наявні домішки, мас. %: $\text{Ti} - 0,15$, $\text{Cr} - 0,007$, $\text{Mn} - 0,054$, $\text{Fe} - 0,705$, $\text{Ni} - 0,072$, $\text{Cu} - 0,43$. Хімічним аналізом досліджено оксидний склад шламу, встановлено, що шлам, в основному, містить оксиди, мас. %: $\text{SiO}_2 - 66,4$; $\text{CaO} - 5,5$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 1,66$; наявні сліди Na_2O . Виходячи з елементного та оксидного складу кремнеземвмісного шламу можна припустити, що елемент хлор у його складі зв'язаний, в основному, у натрій хлорид, що підтверджує рентгенофазовий аналіз шламу, на рентгенограмі якого ідентифікуються дифракційні максимуми, характерні для NaCl ($d \cdot 10^{-10} = 3,26; 2,825$;

$1,995; 1,702; 1,63 \text{ м}$). Також виявлено наявність кристалічної фази CaCO_3 (дифракційні максимуми, $d \cdot 10^{-10} = 3,036; 2,494; 2,285; 2,093 \text{ м}$) та рентгеноаморфної фази, що з великою імовірністю можна ідентифікувати з аморфним SiO_2 , про наявність якої свідчить ділянка характерного гало в інтервалі кутів 2θ від 25° до 47° на рентгенограмі шламу (рис. 1). Наявність фази кальцій карбонату також підтверджена утворенням вуглекислого газу при взаємодії шламу з хлоридною кислотою HCl .

Аналіз результатів комплексу фізико-хімічних досліджень кремнеземвмісного шламу дозволив припустити, що можливе застосування даного промислового відходу як добавки до сировинної суміші при виготовленні силікатних матеріалів. У зв'язку з високою дисперсністю добавки доцільним є її використання як компонента в'язучого на заміну меленого піску.

У дослідженні при виготовленні зразків силікатної цегли були застосовані сировинні матеріали:

- грудкове вапно (ТОВ «завод ЗЗК» корпорації "Харківські будівельні матеріали», Харків), встановлено час гасіння вапна – $11,5 \text{ хв}$ та температуру гасіння – 80°C , що дозволило віднести вапно до вискоекзотермічного, із середньою швидкістю гасіння;
- пісок (смт. Безлюдівка, Харків);
- кремнеземвмісний шлам;
- водопровідна вода.

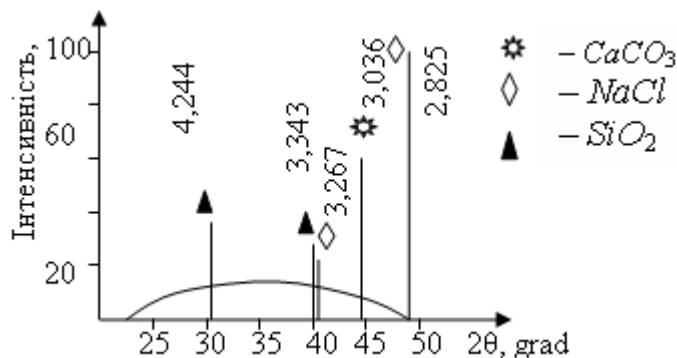


Рис. 1. Штрих-рентгенограма кремнеземвмісного шламу (фрагмент з ділянкою рентгеноаморфного SiO_2)

Для виготовлення в'язучого здійснювався попередній помел вапна у металевому млині до проходу крізь сито 900 отв/см².

Мелене вапно змішували зі шламом так, щоб масове відношення $CaO:SiO_2$ дорівнювало 1:1. З урахуванням того, що вміст SiO_2 в шламі становить біля 66 мас. %, співвідношення $CaO:SiO_2 = 1:1$ реалізується таким складом сировинної суміші, мас. %: в'язуче – 24 (вапно – 10, шлам – 14), пісок – 76.

Помел в'язучого здійснювався до проходу крізь сито № 008, після чого його змішували з піском, зволожували та знов

додатково зволожували після 1 год витримки. Через 4 год витримки методом пресування під тиском (25 МПа) формували зразки-куби з довжиною ребра 0,024 м.

Гідротермальну обробку зразків здійснювали в лабораторному вертикальному автоклаві при технологічних параметрах 0,8 МПа – 8 год та 0,6 МПа – 6 год; готові зразки випробовували на границю міцності при стиску через 14 діб, результати випробувань порівнювали з результатом міцності при стиску зразків, виготовлених із вапняно-піщаної суміші при 0,8 МПа – 8 год (таблиця).

Таблиця

Границя міцності при стиску зразків силікатної цегли з добавками тонкодисперсних промислових відходів

№ п/п	Склад сировинної суміші, мас. %			Режим обробки				Границя міцності при стиску, МПа
	склад в'язучого			пісок	тиск, МПа	темпера- тура, °С	час, год	
	СаО	кремнеземний компонент						
		найменування	кількість					
1	10,5	Пісок	10,5	79,0	0,8	175	8	33,0
2	10,0	Шлам	14,0	76,0	0,8	175	8	37,0
3	10,0	Шлам	14,0	76,0	0,6	164	6	27,0

Аналіз результатів значень границі міцності при стиску дозволяє зробити висновок про позитивний вплив кремнеземвмісного шламу на фізико-механічні властивості зразків силікатних виробів. Заміна шламом меленого піску у в'язучому призвела до зростання границі міцності при стиску зразків, виготовлених при загальноприйнятому режимі гідротермальної обробки 0,8 МПа – 8 год, на 12 %, що можна пояснити декількома причинами:

- високою дисперсністю компонентів шламу, що прискорює хімічну взаємодію на поверхні фаз у гетерогенних системах;
- наявністю кремнезему в шламі в аморфній фазі, більш активній порівняно з кристалічним кремнеземом у меленому піску;

– наявністю в складі шламу хлориду натрію, який при розчиненні у воді утворює катіони Na^+ та хлорид-іони. Позитивно заряджені катіони Na^+ сприяють коагуляції негативно заряджених міцел гідросилікатів кальцію, що прискорює процеси їх кристалізації. Величина іонного радіуса Na^+ ($0,95 \cdot 10^{-10}$ м) близька за значенням до іонного радіуса Ca^{2+} ($0,99 \cdot 10^{-10}$ м), тому катіони Na^+ можуть вбудовуватись у кристалічну решітку гідросилікатів кальцію [9]. Стосовно аніонної складової: наявність хлорид-іонів прискорює процес перетворення вапна в гідросилікати кальцію, що пояснюється концентраційною коагуляцією колоїдних часток гідросилікатів, наслідком чого стає ущільнення та зміцнення контактів між ними та поверхнею зерен піску [8, 10].

При зменшенні параметрів гідротермальної обробки до 0,6 МПа – 6 год, міцність при стиску зразків силікатної цегли зменшилась на 18 %, порівняно з міцністю при стиску зразків із вапняно-піщаної суміші, виготовлених при 0,8 МПа – 8 год, але величина границі міцності при стиску (27 МПа) свідчить про те, що за енергозберігаючим режимом гідротермальної обробки можливо отримати силікатну цеглу марок 200 – 250 за ДСТУ Б В.2.7.80-98.

Фазовий склад зразків силікатної цегли на основі кремнеземвісного шламу, виготовлених при різних параметрах гідротермальної обробки, досліджувався рентгенофазовим методом на дифрактомірі ДРОН-3М з використанням трубки з антикатодом із хрому з ванадієвим фільтром. З метою підвищення інформативності ділянки рентгенограм в області дифракційних відбитків, характерних для гідросилікатів кальцію, отримували додатково, без застосування ванадієвого фільтра, результати досліджень подані на рис. 2, 3.

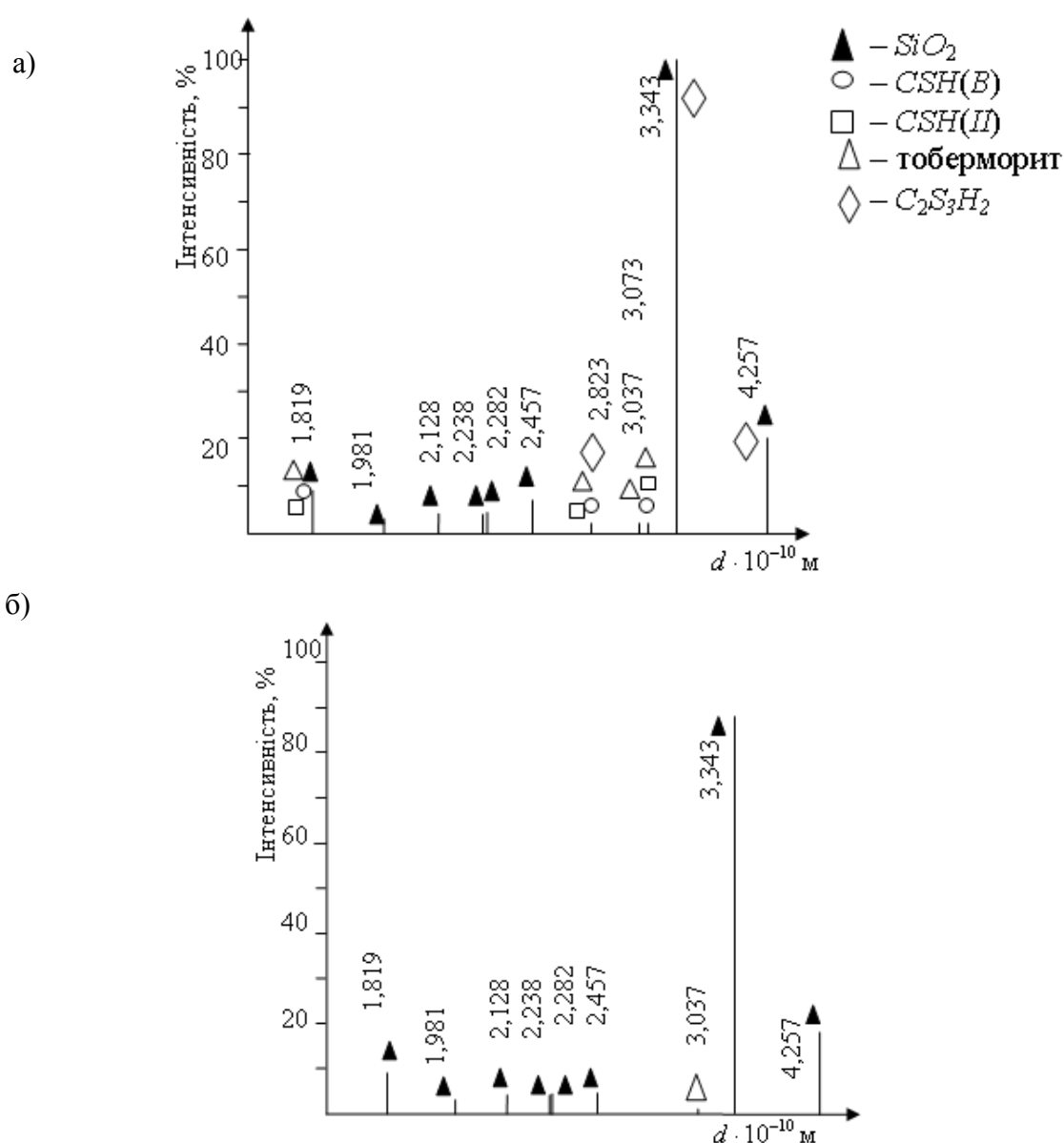


Рис. 2. Штрих-рентгенограма зразків силікатного матеріалу із застосуванням кремнеземвісного шламу, режим автоклавовання: а) 0,8 МПа – 8 год; б) 0,6 МПа – 6 год

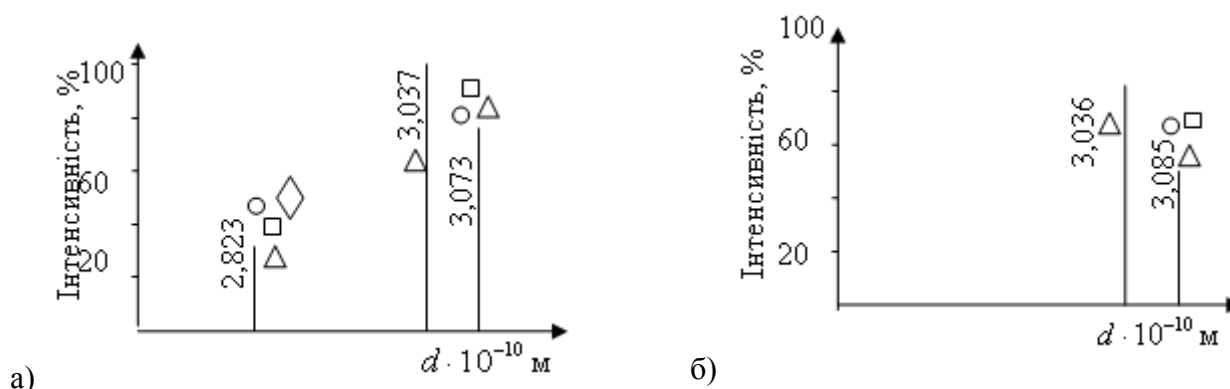


Рис. 3. Штрих-рентгенограми, отримані без фільтра, режим автоклавування:

а) 0,8 МПа – 8 год; б) 0,6 МПа – 6 год

З аналізу результатів рентгенофазового дослідження (рис. 2) виявлено, що основною фазою зразків силікатного матеріалу є силіцій діоксид у вигляді β -кварцу, чому відповідають дифракційні максимуми $d \cdot 10^{-10}$: 4,257, 3,343, 2,457, 2,282, 2,238, 2,128, 1,981, 1,819 м [11].

На штрих-рентгенограмах обох зразків, отриманих як з фільтрами, так і без фільтрів, не виявлено максимального дифракційного відбитку $Ca(OH)_2$, що вказує на те, що навіть через 6 год гідротермальної обробки при зниженій температурі (164°C) все вапно вступило у хімічну взаємодію з кремнеземом шламу та водою, з утворенням гідросилікатів кальцію.

На штрих-рентгенограмах зразків, виготовлених при параметрах автоклавування 0,8 МПа (175 °C) – 8 год (рис. 2, а; 3, а), виявлені дифракційні максимуми, які можна ідентифікувати з гідросилікатами кальцію, $d \cdot 10^{-10}$: з $CSH(B)$ – 1,819, 2,823, 3,073 м; з $C_2SH(II)$ – 1,83, 2,823, 3,073 м; з тоберморитом – 1,819, 2,823, 3,037, 3,073 м. Можна припустити наявність гіроліту $C_2S_3H_2$ $d \cdot 10^{-10}$: 2,823, 3,343, 4,257 м, але його дифракційні відбитки максимальної інтенсивності збігаються з максимумами β -кварцу, що ускладнює ідентифікацію.

Штрих-рентгенограми зразків силікатного матеріалу, виготовлених при

зниженій температурі гідротермальної обробки 164°C, що відповідає тиску 0,6 МПа, при зменшенні терміну витримки на 2 год, мають низку відмінностей. Так, на основі штрих-рентгенограми, отриманої без фільтрів (рис. 2, б), неможливо судити про наявність гідросилікатів кальцію, тому що не виявлено їх характерних дифракційних максимумів в інтервалі $d \cdot 10^{-10}$: 2,82 – 3,07 м. Дифракційні відбитки, характерні для гідросилікатів кальцію, з'являються на штрих-рентгенограмі, отриманій без застосування фільтрів (рис. 3, б). З великою імовірністю можна ідентифікувати $d \cdot 10^{-10}$: з $CSH(B)$ – 3,085 м, з $C_2SH(II)$ – 3,085 м, з тоберморитом – 3,036, 3,085 м.

Порівняння результатів рентгенофазового аналізу зразків силікатного матеріалу, виготовлених із застосуванням кремнеземвмісного шламу при загальноприйнятих параметрах автоклавної обробки (0,8 МПа – 8 год) та виготовлених за енергозберігаючим режимом (0,6 МПа – 6 год), показало, що зменшення тиску та часу витримки виробів веде до зменшення кількості та інтенсивності дифракційних максимумів, характерних для гідросилікатів кальцію, що вказує як на зменшення їх кількості в кристалічній фазі, так і на зменшення розмірів кристалів новоутворень.

Висновки з дослідження:

– кремнеземвмісний шлам має високу дисперсність, його основними кристалічними фазами є $NaCl$ і $CaCO_3$, також встановлено наявність аморфного SiO_2 ;

– наявність кремнеземвмісного шламу в складі в'язучого у силікатній сировинній суміші при співвідношенні $CaO:SiO_2 = 1:1$ веде до зростання границі міцності при стиску на 12 % – з 33 до 37 МПа, порівняно зі зразками силікатного матеріалу, виготовленими на вапняно-піщаному в'язучому (параметри автоклавування – 0,8 МПа – 8 год). Зростання міцності зразків, що містять шлам, пояснюється наявністю активного високодисперсного кремнезему, а також переходом натрій хлориду в розчин у вигляді катіонів Na^+ та хлорид-аніонів. Наявність даних іонів у розчині прискорює формування фаз гідросилікатів кальцію та сприяє зміцненню елементарних контактів та формуванню щільної структури силікатного матеріалу;

– зразки силікатного матеріалу, що виготовлені із застосуванням шламу, показали високе значення границі міцності при стиску – 27 МПа, при знижених

параметрах гідротермальної обробки 0,6 МПа – 6 год;

– основною фазою в складі зразків силікатного матеріалу, виготовленого із застосуванням шламу, є фаза β -кварцу; а також наявна фаза $CaCO_3$. Зразки, отримані при параметрах гідротермальної обробки 0,8 МПа – 8 год, містять фази гідросилікатів кальцію – $CSH(B)$, $C_2SH(II)$, тобермориту $11,3 \times 10^{-10}$ м та з деякою імовірністю – гіроліту $C_2S_3H_2$. Зразки, отримані при параметрах обробки 0,6 МПа – 6 год, відрізняються меншою кількістю гідросилікатів кальцію, а також їх меншою кристалічністю;

– використання шламу дозволяє утилізувати промислові відходи, приводить до зменшення енергетичних витрат на помел піску. Зменшення технологічних параметрів гідротермальної обробки до 0,6 МПа – 6 год, приводить до збільшення продуктивності автоклава та одночасно до зменшення об'єму природного газу, спожитого для отримання водяної пари під тиском, внаслідок чого знижується екологічне навантаження на навколишнє природне середовище.

Список літератури

1. Горчаков, Г.И. Строительные материалы [Текст]: учеб. для студ. строит. специальн. высш. учебн. завед. / Г.И. Горчаков, Ю.М. Баженов. – М.: Стройиздат, 1986. – 688 с.
2. Kalousek, G.L. Studies in the lime-rich crystalline solid phases in the system lime-silica-water [Text] / G.L. Kalousek, J.S. Logindise, V.H. Dodson // J. Amer. Ceram. Soc. – 1954. – Vol. 37. – № 1. – P. 7 – 13.
3. Бутт, Ю.М. Твердение вяжущих при повышенных температурах [Текст] / Ю.М. Бутт, Л.Н. Рашкович. – М.: Госстройиздат, 1969. – 232 с.
4. Хинт, И.А. Основы производства силикатных изделий [Текст] / И.А. Хинт. – Л.: Госстройиздат, 1962. – 604 с.
5. Taylor, H.F.W. The Calcium Silicate Hydrates [Text] / H.F.W. Taylor // V Internat. Symposium on the Chemistry of Cement. – Tokio, 1968. – Part 1. – P. 1-26.
6. Мchedlov-Петросян, О.П. Химия неорганических строительных материалов [Текст] / О.П. Мchedlov-Петросян. – 2-е изд., перераб. и доп.. – М.: Стройиздат, 1988. – 304 с.
7. Бабушкин, В.И. Термодинамика силикатов [Текст] / В.И.Бабушкин, Г.М. Матвеев, О.П. Мchedlov-Петросян. – М.: Стройиздат, 1986. – 408 с.

8. Кисельова, С.О. Енерго- і ресурсозберігаюча технологія силікатної цегли [Текст]: автореф. дис.... канд. техн. наук: спец. 05.23.05 «Будівельні матеріали та виробництво» / Кисельова Світлана Олександрівна; Українська держ. акад. залізничного транспорту. – Харків, 2011. – 21 с.

9. Глинка, Н.Л. Общая химия [Текст]: учеб. пос. для студ. вузов / Н.Л. Глинка. – 19-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1977. – 720 с.

10. Плугин, А.Н. Электрогетерогенные взаимодействия при твердении цементных вяжущих [Текст]: автореф. дис. ... на соискание уч. степени д-ра хим. наук: спец. 02.00.11 «Коллоидная химия» / А.Н. Плугин. – К., 1989. – 33 с.

11. Горшков, В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ [Текст] / В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.П. Савельев. – М.: Высш. шк., 1981. – 335 с.

Ключові слова: система $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, фазоутворення, гідросилікати кальцію, силікатна цегла, промислові відходи, кремнеземвмісний шлам, енергозбереження.

Анотації

У дослідженні розглянуто особливості процесів фазоутворення в системі $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при наявності тонкодисперсного кремнеземвмісного шламу, основними фазами шламу є NaCl , CaCO_3 та аморфний SiO_2 . Установлено, що заміна шламом піску у в'язучому, при співвідношенні $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1:1$ позитивно впливає на фізико-механічні властивості силікатного матеріалу. Силікатний матеріал, виготовлений з застосуванням шламу, містить фази гідросилікатів кальцію – $\text{CSH}(B)$, $\text{C}_2\text{SH}(II)$, тоберморит $11,3 \times 10^{-10}$ м. При енергозберігаючих параметрах автоклавної обробки (0,6 МПа – 6 год) отримано зразки силікатної цегли з границею міцності при стиску 27 МПа.

Исследованы особенности процессов фазообразования в системе $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ в присутствии тонкодисперсного кремнеземсодержащего шлама, основными фазами шлама являются NaCl , CaCO_3 и аморфный SiO_2 . Установлено, что замена шламом песка в вяжущем при отношении $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1 : 1$ положительно влияет на физико-механические свойства силикатного материала. Силикатный материал, изготовленный с применением шлама, содержит фазы гидросиликатов кальция – $\text{CSH}(B)$, $\text{C}_2\text{SH}(II)$, тоберморит $11,3 \times 10^{-10}$ м. При энергосберегающих параметрах автоклавной обработки (0,6 МПа – 6 год) получены образцы силикатного кирпича с пределом прочности при сжатии 27 МПа.

The features of phase formation processes in the system of $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ in presence micronized silica containing slam. Main phases of slam are NaCl , CaCO_3 and amorphous SiO_2 . It is determinade that replacement of sand by slam in the binder (at the ratio of $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1:1$) influences positively on physical and mechanical properties of silicate material. Silicate material, produced with the use of slam, contains the phases of calcium silicate hydrations ($\text{CSH}(B)$, $\text{C}_2\text{SH}(II)$, tobermorite $11,3 \times 10^{-10}$ м). The standards of silicate brick with compressive strength 27MPa are obtained at the energysaving parameters of autoclave treatment (0,6 МПа – 6 h).