

изготовлении строительной керамики (изделия для облицовки полов, наружных и внутренних стен зданий).

В настоящее время при производстве изделий облицовочной керамики составы масс включают каолинито-гидрослюдистые глины Веселовского и Новорайского месторождений, каолины Просяновского и Глуховецкого месторождений, а в качестве плавней – полевошпатовые породы Чупинского и Чалмозерского месторождений. Все эти материалы импортируются из России и Украины. Разработанные нами керамические массы содержат до 40–60% местного алюмосиликатного сырья. Внедрение результатов данных исследований в производство позволит заменить импортируемые пегматиты и каолины отечественным минеральным сырьем, удешевить производство керамических изделий и наряду с экономическими частично решить некоторые производственные проблемы: расширить ассортимент выпускаемой продукции, улучшить декоративные свойства изделий, повысить их потребительский уровень и конкурентоспособность.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ковалев Г.И., Луковкина А.А., Короткина В.В., Пыжова А.П. Об особенностях минерального состава веселовских глин // Стекло и керамика.– 1980.– №1.– С.19–21.
2. Павлов В.Ф. Физико-химические основы обжига строительной керамики.– М.: Стройиздат, 1977.– 240 с.
3. Павлюкевич Ю.Г., Левицкий И.А., Аксаментова Н.В., Радченко Ю.С. Комплексное исследование горных пород основного состава в качестве сырья керамической промышленности // Стекло и керамика.– 1998.– № 11.– С. 6–10.
4. Павлюкевич Ю.Г., Левицкий И.А. Фазообразование в керамических массах, содержащих метадиабазы // Стекло и керамика.–1999.– № 8.– С. 19–23.
5. Левицкий И.А., Павлюкевич Ю.Г., Аксаментова Н.В. Получение керамических облицовочных материалов повышенной износостойкости с использованием белорусского минерального сырья // Природные ресурсы.– 2000.–№2.– С. 137–140.

УДК 666.965: 620.5

М.И. Кузьменков, профессор; Т.С. Куницкая, доцент; Ю.В. Курипченко, аспирант

#### **ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ГИДРАТАЦИОННО-КРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ИЗВЕСТКОВО-ПЕСЧАНЫХ СИСТЕМАХ**

This article is devoted to a definition of the basic laws of hardening processes in silicate systems at hydrothermal processing. On the basis of the carried out researches on hydration and crystallization hydrasilicates of calcium the opportunity of acceleration of these processes is shown. The most perspective ways of a hydrothermal hardening intensification are use silica component with high reactionary ability and the special additions from natural minerals and synthetic substances in these processes.

#### **Введение**

В настоящее время в технологии изделий автоклавного твердения достигнуты опеределённые успехи. Однако метастабильность систем и непрерывное изменение их состава в ходе структурообразования обуславливают сложность его экспериментального исследования и моделирования. Механизм гидротермального твердения силикатных композиций до конца не выяснен и является предметом дискуссий, соответственно, не сформулированы общие принципы и не созданы научные основы его регулирования.

Интенсификация процессов твердения в известково-кремнезёмистых системах может производиться в следующих направлениях:

- изменением состава сырьевых смесей, процессов их подготовки и термовлажностной обработки изделий путем внедрения новых технологических операций и соответствующего оборудования;
- применением добавок-интенсификаторов, позволяющих снизить параметры гидротермальной обработки.

#### Механизм образования гидросиликатов кальция

Образование структуры силикатного камня рассматривалось многими авторами, но механизм образования гидросиликатов кальция в системе  $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  до настоящего времени не выяснен. Существуют мнения, что этот процесс может протекать двояко: с выносом продуктов гидролиза и гидратации частиц кремнезёмистого компонента через жидкую фазу и без выноса – в результате топохимических реакций, при которых гидросиликаты кальция образуются непосредственно на поверхности зерна  $\text{SiO}_2$  при воздействии на него водного раствора извести [1–4].

Скорость структурообразования по топохимической схеме ограничивается медленными диффузионными процессами. Кроме того, гидросиликаты кальция будут образовываться на поверхности зёрен кварца экранирующие плёнки, препятствующие его растворению и дальнейшему участию в процессах структурообразования.

При образовании гидросиликатов кальция через раствор в жидкой фазе, насыщенной известью, вследствие различных условий контакта с зёрнами  $\text{SiO}_2$  образуется богатый известью гидросиликатакальциевый гель переменного состава.

С повышением температуры растворимость извести падает, а кремнезёма возрастает. В связи с этим в начале автоклавной обработки образуется высокоосновной гидросиликат кальция  $\text{C}_2\text{SH}_2$  или  $\text{C}_2\text{SH}$ . Эти соединения существуют пока раствор насыщен известью. При концентрации  $\text{CaO}$  более 0,12 г/л возникает  $\text{C}_2\text{SH}$ , от 0,085 до 0,12 г/л образуется  $\text{CSH}$ , а при концентрации ниже 0,085 г/л –  $\text{C}_6\text{S}_6\text{H}$ . С ростом концентрации  $\text{SiO}_2$  до определённого предела в жидкой фазе растворяется высокоосновной гидросиликат и образуется низкоосновной. Объём новообразований, возникающих в теле силикатного камня за определённый период гидротермального твердения, с достаточной точностью определяется по формуле А.Н. Колмагорова, основанной на методах теории вероятности:

$$V_t = V_0 \left( 1 - e^{-\frac{n^2 c^3 t^4}{3}} \right), \quad (1)$$

где  $V_t$  – объём, закристаллизовавшийся за время  $t$ ,  $\text{см}^3$ ;  $V_0$  – первоначальный объём,  $\text{см}^3$ ;  $n$  – вероятность образования центров кристаллизации зародышей новой фазы в  $1 \text{ см}^3$  за время  $1 \text{ с}$ ,  $\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ .

Из формулы (1) следует, что концентрация новообразований за определённый период времени зависит от вероятности возникновения зародышей новой фазы и от линейной скорости роста кристаллов. Вероятность возникновения зародышей новой фазы определяется концентрацией анионов и катионов реагирующих веществ в единице объёма, температурой реакции, термодинамическими характеристиками возникающего зародыша и растворимостью зародыша критических размеров.

Следует отметить, что большинство образующихся гидросиликатов являются промежуточными, а получение в промышленных условиях силикатных материалов с



мономинеральной структурой цементирующего вещества практически невозможно. В реальных силикатных системах цементирующие новообразования имеют полиминеральный фазовый состав. В связи с этим при выборе рациональной структуры необходимо учитывать количественное и качественное соотношение гидросиликатных фаз.

Например, высокоосновные гидросиликаты  $C_2SH_2$ , получаемые при пониженных температурах и давлениях при автоклавной обработке не позволяют получить достаточно прочный силикатный камень. CSH (B) имеет высокую прочность, но очень чувствителен к влажности окружающей среды вследствие обратимого поглощения им межслоевой воды, а также подвержен агрессивному воздействию  $CO_2$ . Однако цементирующее вещество, состоящее из 70–80 % CSH (B) и 20–30 %  $C_2SH_2$ , имеет хорошую карбонизационную стойкость и прочность. Это связано с упрочнением  $C_2SH_2$  при карбонизации, что частично или полностью компенсирует снижение прочности CSH (B) при его разложении оксидом  $CO_2$  воздуха [5].

Хороший силикатный материал может быть получен из цементирующего вещества, состоящего на 60–80 % объёма из CSH (B) и на 30–40 % из тоберморита [6]. Такой материал обладает высокими физико-механическими и эксплуатационными свойствами даже в среде с повышенной влажностью и длительной стойкостью к углекислотной агрессии.

Исходя из вышеизложенного, целью исследования явилось ускорение образования низкоосновных гидросиликатов кальция путём повышения реакционной способности кремнезёмистого компонента.

#### **Исследование влияния кремнезёмистого компонента на параметры структурообразования силикатного камня**

Поскольку процессы зародышеобразования и роста кристаллов определяются пересыщением системы и концентрацией ионов реагирующих веществ, представляется целесообразным рассмотреть растворимость компонентов системы  $CaO-SiO_2-H_2O$  с целью выявления лимитирующей стадии и определения основных направлений ускорения процессов структурообразования.

Исследования по определению растворимости  $Ca(OH)_2$  в зависимости от температуры и размера кристаллов позволили установить, что растворимость  $Ca(OH)_2$  снижается с 1,3 г/л при температуре 0 °С до 0,05 г/л при 200 °С. Влияние дисперсности кристаллов  $Ca(OH)_2$  сказывается в значительно меньшей мере – с уменьшением размера кристаллов до 1–10 мкм растворимость их по сравнению с бесконечно большими кристаллами возрастает всего лишь на 0,3–3,2 %.

Растворимость кварцевого песка при 25 °С ничтожно мала – 0,006 г/л, а при 200 °С возрастает до 0,43 г/л. Повышение дисперсности  $SiO_2$  увеличивает его растворимость. В частности, увеличение удельной поверхности песка до 3000 см<sup>2</sup>/г приводит к повышению растворимости до 0,04 г/л при 25 °С и 0,7 г/л при 174,5 °С. Так как лимитирующей стадией зародышеобразования и роста кристаллов новой фазы является растворимость  $SiO_2$ , то интенсивность процессов структурообразования и динамику роста прочности силикатного камня можно регулировать помолом песка.

Предложено учитывать исходное энергетическое состояние компонентов вяжущих при определении затрат энергии на получение искусственного камня. Общие энергетические затраты при этом тем меньше, чем выше энергетическое состояние компонентов вяжущего и, соответственно, больше экзотермические эффекты реакций их гидратации и твердения.

Механохимическая активация компонентов силикатной смеси обеспечивает снижение энергетических затрат за счёт использования энергии, выделяющейся при гидратации вяжущего. Исследование кинетики связывания CaO кремнезёмистым компонентом в смесях, приготовленных обычным способом и с помощью дисмембратора, позволило установить, что механохимическая активация значительно интенсифицирует реакции взаимодействия CaO и SiO<sub>2</sub> и позволяет перейти на технологию “пропаривания”, что резко уменьшает затраты тепловой энергии.

Так как скорость образования низкоосновных гидросиликатов кальция лимитируется в основном растворимостью SiO<sub>2</sub>, были проведены опыты по определению влияния тонкости помола кварцевого песка, а также состояния SiO<sub>2</sub> на прочность силикатного бетона. Увеличение тонкости помола позволяет резко сократить продолжительность запаривания, а при применении аморфного кремнезёма (трепела) отказаться от гидротермальной обработки.

Опыты показали возможность получения равнопрочных бетонов при режимах 2/8/2, 2/6/2. Результаты экспериментальных данных представлены в таблице.

Однако следует отметить, что наличие в структуре цементирующего вещества низкоосновных гидросиликатов кальция обеспечивает лишь высокую прочность. Для получения не только прочных, но и долговечных силикатных композиций необходимо присутствие в их структуре высокоосновных гидросиликатов кальция.

Таблица

**Зависимость предела прочности при сжатии известково-песчаных образцов от удельной поверхности песка в смеси**

Режим гидротермальной обработки (подъём давления / изотермическая выдержка / спуск давления), ч	Удельная поверхность песка, см <sup>2</sup> /г	Предел прочности, МПа
2 / 8 / 2 (контрольный)	2000	28
	2000	24
	4000	27,5
2 / 4 / 2	2000	10
	4500	18
	7000	22
2 / 2 / 2	2000	9
	4000	12
	7000	15
2 / 0 / 2	7000	13

Не менее эффективным является применение химически активной кремнезёмистой добавки, содержащей 90 % SiO<sub>2</sub> в некристаллической форме, в частности трепела. Замена кварцевого песка трепелом в известково-песчаном вяжущем дало возможность получить безавтоклавный силикатный материал с прочностью 20–25 МПа.

Наиболее перспективным направлением ускорения гидратационных и кристаллизационных процессов при производстве изделий на основе известки является применение сульфоалюминатных и сульфосиликатных добавок, так как, с одной стороны, снижается растворимость известки и, с другой стороны, резко повышается растворимость SiO<sub>2</sub>, что может привести к образованию низкоосновных гидросиликатов кальция при более низких температурах и менее длительных выдержках.

Была рассмотрена вероятность и направленность реакций в системе  $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  как в присутствии сульфоалюминатной добавки (САД), так и без неё.

Возможность протекания реакции образования этtringита устанавливали по величине энергии Гиббса  $\Delta G^0_T$ . Для определения  $\Delta G^0_T$  при определённой температуре ( $\Delta G^0_T = f(t)$ ) использовались известные термодинамические положения [7].

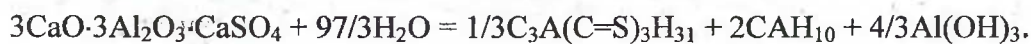
$$\Delta G^0_T = \Delta H_T - T\Delta S, \quad (2)$$

$$\Delta H^0_T = \Delta H^0_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT, \quad (3)$$

$$\Delta S^0_T = \Delta S^0_{298} + \int_{298}^T (\Delta C_p dT) T^{-1}, \quad (4)$$

где  $\Delta G^0_T$  – энергия Гиббса процесса, ккал/ моль;  $\Delta H^0_T$  – энтальпия процесса, ккал/ моль;  $\Delta H^0_{298}$  – энтальпия процесса при 298 К, ккал/ моль;  $T$  – абсолютная температура, К;  $\Delta S^0_{298}$  – энтропия процесса при 298 К, ккал/ моль;  $\Delta S^0_T$  – энтропия процесса, ккал/моль;  $\Delta C_p$  – теплоёмкость процесса, ккал/ моль.

Расчёт производился по следующему уравнению реакции:



При этом  $\Delta G^0_{298} = -37,72$  ккал/ моль,  $\Delta G^0_{448} = -3853,05$  ккал/ моль.

Введение в состав формовочной смеси сульфоалюминатной добавки приводит к одностадийной кристаллизации волокнистых гидросиликатов кальция типа CSH (B) и тоберморита. На рисунке представлены рентгенограммы известково-песчаных образцов после гидротермальной обработки.

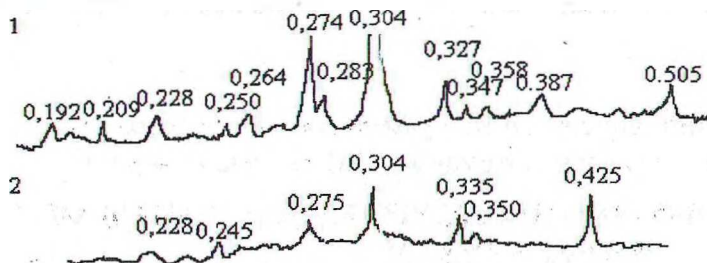


Рис. Рентгенограммы силикатных образцов после гидротермальной обработки:

1 – образцы без САД; 2 – образцы с САД

Фазовый анализ показал, что ни в одном из образцов, запаренных при различной изотермической выдержке, не обнаружено кристаллов  $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$ . Цементирующее вещество состоит в основном из низкоосновных гидросиликатов CSH (B) ( $d = 0,304$  нм) и тоберморита (при изотермической выдержке 4–8 ч). В образцах без добавки САД обнаруживаются гидросиликаты типа  $\alpha$   $\text{C}_2\text{SH}$ , идентифицируемые с помощью рентгенофазового анализа ( $d = 0,358; 0,327; 0,283$  нм).

### Выводы

Механизм и кинетика процессов формирования структуры цементирующих новообразований, определяющих прочностные и эксплуатационные показатели силикатного камня, решающим образом зависят от химической активности кремнезёмистого компо-



нента. В этой связи технологически оправданными и эффективными являются все приёмы, направленные на повышение растворимости кремнезёмистого компонента.

Снизить энергоёмкость процесса автоклавной обработки за счёт направленного синтеза цементирующих новообразований возможно применением сульфоалюминатной добавки. САД оказывает влияние на растворимость извести и кварца и направленно изменяет ближнюю и дальнюю коагуляцию, что ускоряет образование кристаллизационной структуры. Сульфоалюминатная добавка, являясь кристаллической затравкой, способствует быстрой кристаллизации  $CSH(V)$  и  $C_4S_5H_5$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Зейфман М.И. Изготовление силикатного кирпича и силикатных ячеистых материалов.–М.: Стройиздат, 1990. –185 с.
2. Горяйнов К.Э., Горяйнова С.К. Технология теплоизоляционных материалов и изделий.–М.: Стройиздат, 1982. – 375 с.
3. Глекель Ф.Л., Копп Р.З., Ахмедов К.С. Регулирование гидротационного структурообразования ПАВами.–Ташкент: ФАН, 1986. – 224 с.
4. Бутт Ю.М., Рашкевич Л.Н. Твердение вяжущих при повышенных температурах.–М.: Стройиздат, 1977. – 223 с.
5. Хавкин Л. М. Технология силикатного кирпича.–М.: Стройиздат, 1982 – 384с.
6. Подлuzский Е.Я. Снижение энергозатрат при производстве строительных материалов – важнейший фактор снижения себестоимости продукции // Пути энергосбережения при производстве строительных материалов и конструкций: Тез. докл. и общ. научно-техн. семинара, Минск, 1998 / ГП “НИИСМ”. – Минск, 1998. – С. 5–6.
7. Бабушкин В.И. Термодинамика силикатов. – М.: Стройиздат, 1986. – 408 с.

УДК 635.5:66.0431

С.В. Пльшевский, доцент; М.И. Кузьменков, профессор;  
Н.Г. Стародубенко, мл. науч. сотрудник; И.В. Бычек, аспирант

#### КОМПОЗИЦИИ НА ФОСФАТНЫХ СВЯЗУЮЩИХ ХОЛОДНОГО ОТВЕРЖДЕНИЯ

In this article the possibility of receive of phosphates binding compositions which hardening of normal temperature is shown.

С использованием композиций на фосфатных связующих в настоящее время разработаны и широко применяются различные материалы технического и строительного назначения, в т.ч. жаростойкие материалы, которые классифицируются на жаропрочные, выдерживающие температуру до  $1580^{\circ}\text{C}$ , и огнеупорные с жаростойкостью выше  $1580^{\circ}\text{C}$ .

Они отличаются высокой термостойкостью, прочностью, износостойкостью и рядом других ценных технических свойств. Термостойкость их может превышать 100 циклов при попеременном нагревании до  $1300^{\circ}\text{C}$  и охлаждении на воздухе. Предел прочности при сжатии может достигать 240 МПа; износостойкость – примерно в 10 раз выше, чем специальных сортов используемых износостойких масс [1]. Есть данные [2] о получении огнеупорных материалов с жаростойкостью свыше  $1900^{\circ}\text{C}$ .

Высокая термостойкость материалов на фосфатных связующих объясняется большой эластичностью связей  $-F-O-P-$  благодаря наличию в тетраэдре  $[PO_4]^{3-}$ , кроме