

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МАГНЕЗИАЛЬНОЙ ГЛИНЫ С ГИДРОКСИДОМ КАЛЬЦИЯ ПРИ СИНТЕЗЕ НОВООБРАЗОВАНИЙ И ФОРМИРОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ

volodchenko@intbel.ru

Установлено, что магнезиальные глины сапонитового состава можно использовать в качестве компонента вяжущего при производстве автоклавных силикатных материалов. Оптимальное содержание извести в известково-сапонитовом вяжущем составляет 20 мас. %. В результате взаимодействия магнезиальной глины и извести в условиях гидротермальной обработки образуются низкоосновные гидросиликаты кальция типа $CSH(B)$ и глиноземистый тоберморит. Ионы Mg^{2+} образуют магнезит и рентгеноаморфные гидросиликаты магния.

Ключевые слова: магнезиальные глины, известь, известково-сапонитовое вяжущее, автоклавная обработка, микроструктура новообразований, силикатные материалы.

Основным кремнеземсодержащим компонентом в технологии автоклавных силикатных материалов традиционно используется кварцевый песок, требующий высоких энергозатрат для его активизации путем тонкого измельчения хотя бы частичного объема. Особый интерес в технологии силикатных изделий представляют продукты с высокой химической активностью, которые не только заменяют кварцевый песок, но и интенсифицируют технологические процессы. Использование термодинамически активного сырья позволяет сократить расход энергоносителя при помоле и гидротермальной обработке.

На территории Архангельской области в пределах Архангельской алмазонасной провинции широко распространены магнезиальные глины ультраосновного состава [1]. Спецификой этих пород является наличие в их составе мономинерального смектита – сапонита (до 98 мас. %), а также других глинистых минералов, тонкодисперсного слабоокатанного кварца и кальцита. Актуальной является задача проведения исследований по получению на основе этого сырья разнообразных строительных материалов, в частности автоклавных силикатных материалов [2].

Магнезиальные глины сапонитового состава ранее не использовались в производстве автоклавных силикатных материалов. С целью определения возможности использования их в качестве сырья для получения силикатных материалов были изучены продукты синтеза и микроструктура новообразований в известково-сапонитовом вяжущем в условиях автоклавной обработки.

Магнезиальная глина, используемая в исследованиях, представляет собой плотную породу серого цвета с зеленым оттенком с раковистым изломом и слоистой текстурой. Порода классифицируется как глина твердая, тяжелая. В пробе по гранулометрическому составу преобладают алеврито-пелитовые частички (73,82 мас. %). Химический состав породы следующий, масс. %: SiO_2 – 45,3, Al_2O_3 – 6,24, Fe_2O_3 – 8,14, CaO – 8,86, MgO – 18,92, TiO_2 – 0,65, K_2O – 2,16, Na_2O – 2,84, п.п.п. – 6,16.

В качестве известкового компонента использовался оксид кальция с активностью 96,8 мас. %, полученный обжигом карбоната кальция марки «хч» при 1000 °С. Измельченную магнезиальную глину перемешивали с известью в заданном соотношении, увлажняли необходимым количеством воды и выдерживали в герметичной чашке до полного гашения извести. Готовили смеси известково-сапонитового вяжущего с содержанием извести от 10 до 40 мас. %. Из полученной сырьевой смеси влажностью 10 % формовали образцы-цилиндры диаметром и высотой 3,0 см. Давление прессования составляло 20 МПа. Образцы автоклавировали по режиму 1,5+6+1,5 ч при давлении пара 1,0 МПа. Для полученных образцов определяли предел прочности при сжатии и среднюю плотность. Фазовый состав новообразований исследовали термографическим, рентгенографическим и ИК-спектроскопическим методами. Микроструктуру цементирующего соединения изучали с помощью растрового электронного микроскопа. Результаты экспериментов представлены на рис. 1–5.

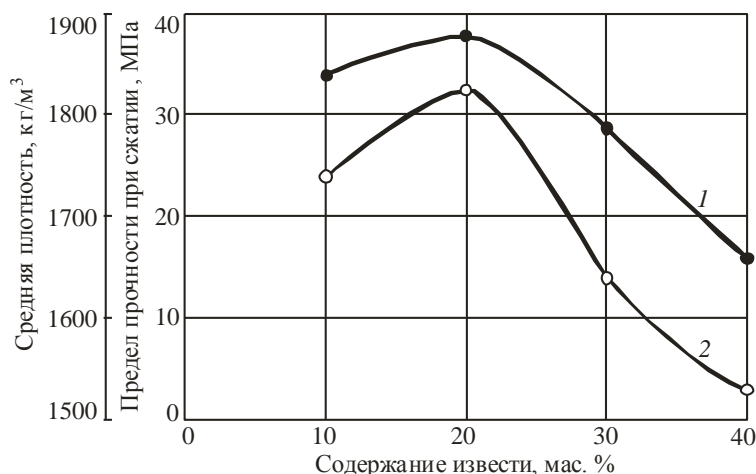


Рисунок 1. Предел прочности при сжатии (1) и средняя плотность (2) в зависимости от содержания извести

При увеличении содержания извести прочность образцов повышается и достигает максимального значения 37,75 МПа при содержании извести 20 мас. % (см. рис. 1). Дальнейшее увеличение содержания извести приводит к снижению прочности образцов. Максимальной прочности соответствует и наибольшая средняя плотность, составляющая 1830 кг/м³. В образцах с содержанием извести более 20 мас. % остается несвязанный гидроксид кальция, что фиксируется наличием эндоэффекта на термограммах в интервале температур 500–510 °С (см. рис. 2), рефлексами 4,96; 2,63; 1,93 Å на рентгенограммах (см. рис. 3) и узкими интенсивными полосами поглощения около 3643 см⁻¹ на ИК-спектрах (рис. 4).

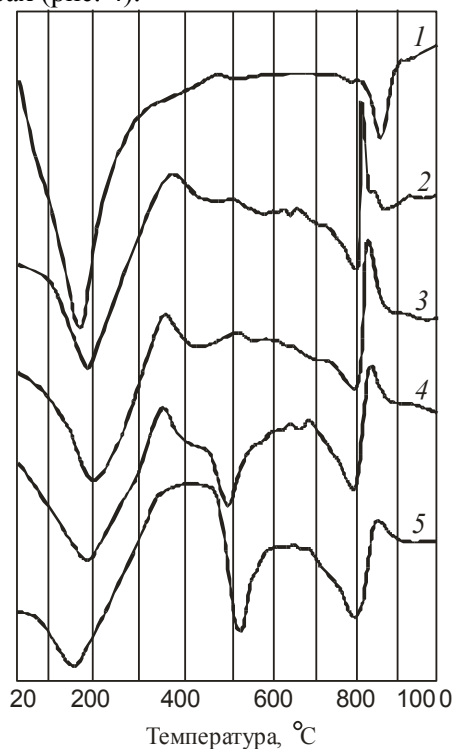


Рисунок 2. Термограммы известково-сапонитового вяжущего: содержание извести, мас. %: 1 – 0; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 30; 5 – 40

На всех термограммах (см. рис. 2) зафиксированы эндотермические эффекты в интервале температур 150–200 °С свидетельствующие об удалении адсорбированной и межслоевой воды гелевидного цементирующего вещества. Нечеткий экзотермический эффект с максимумом при 350–370 °С обусловлен, по-видимому, перекристаллизацией гелевидного цементирующего вещества новообразований.

При взаимодействии магниальной глины и извести в реакцию вступает преобладающий минерал пробы – сапонит, о чем свидетельствует понижение аналитических линий исходного минерала на рентгенограммах (15,34 Å). Идентифицируемыми продуктами взаимодействия, на кривых ДТА по экзоэффектам при 810–840 °С (см. рис. 2, кривые 1–5), являются низкоосновные гидросиликаты кальция группы CSH(B). Эти соединения также образуются и за счет кварца, который присутствует в исходной породе (серия рефлексов 3,35; 4,26; 1,82 Å) (см. рис. 3, кривая 1). Идентификация низкоосновных гидросиликатов кальция группы CSH(B) с помощью РФА затруднена, так как наиболее сильный рефлекс 3,04 Å (см. рис. 3) совпадает с рефлексом карбоната кальция, о присутствии которого свидетельствует эндоэффект при 800 °С на ДТА (см. рис. 2) и полоса поглощения на ИК-спектрах около 1422 см⁻¹ (см. рис. 4).

Увеличение содержания извести в смеси приводит к повышению содержания в конечных продуктах карбоната кальция (усиление отражений при 3,04; 2,29; 2,10 Å). Одновременно с этим увеличивается содержание карбоната магния (магнезита), о чем свидетельствует усиление интенсивности полосы поглощения около 1475 и 857 см⁻¹ на ИК-спектрах и рефлекса при 2,917 Å на рентгенограмме. Образования карбоната магния подтверждаются эндоэффектом в области температур 640–680 °С на термограмме автоклавированного известково-сапонитового вяжущего (см. рис. 2).

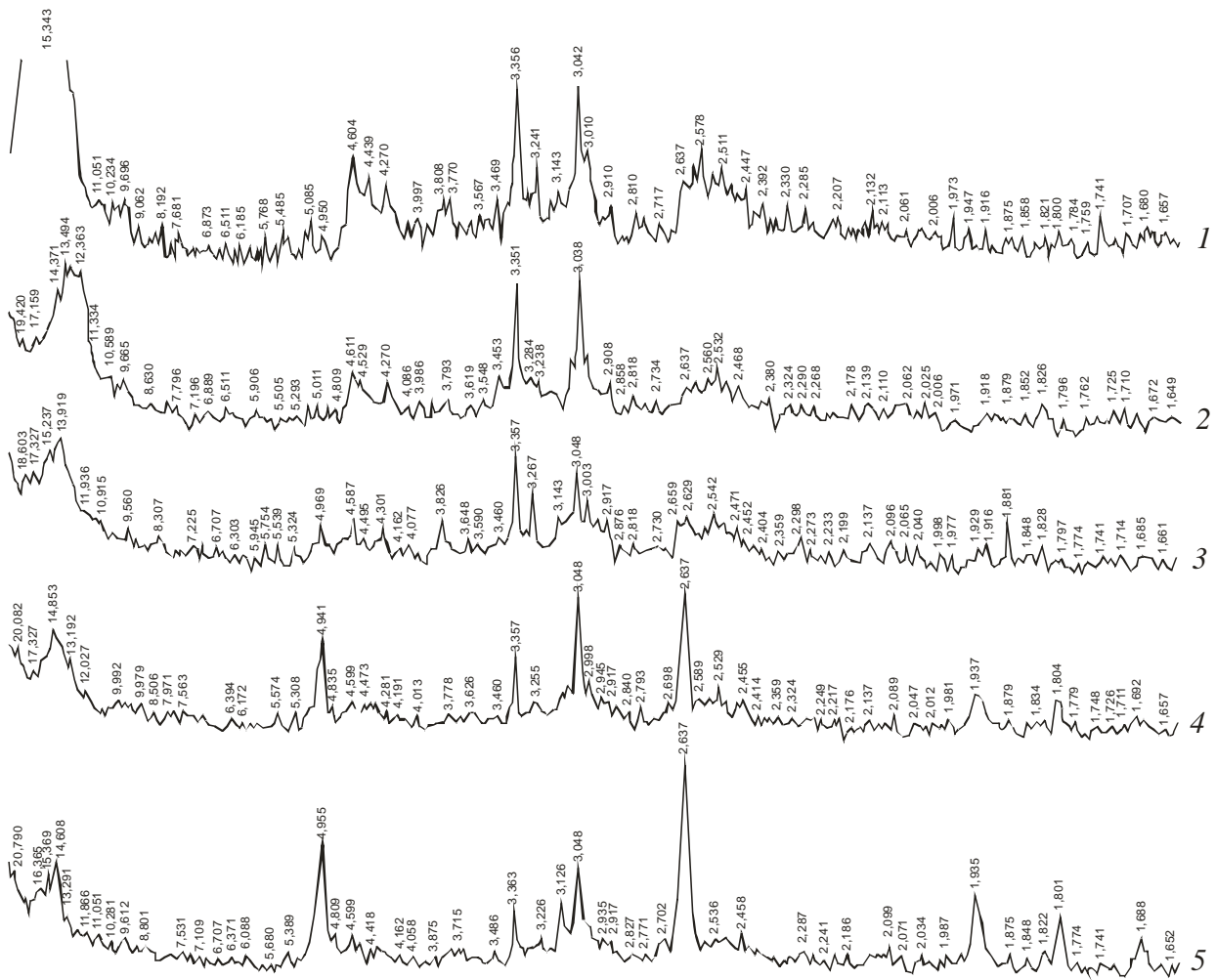


Рисунок 3. Рентгенограммы известково-сапонитового вяжущего: содержание извести, мас. %: 1 – 0; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 30; 5 – 40

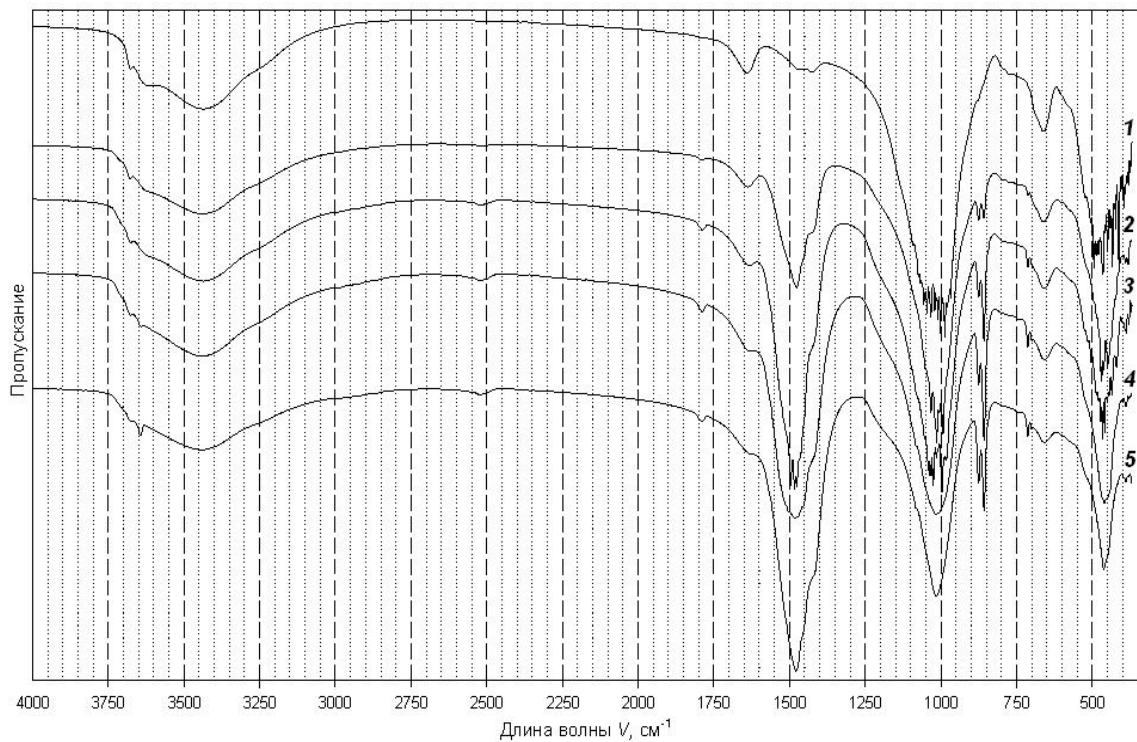


Рисунок 4. ИК-спектры известково-сапонитового вяжущего: содержание извести, мас. %: 1 – 0; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 30; 5 – 40

Используемая в экспериментах магнизи- альная глина содержит 6,24 мас. % Al_2O_3 . Наличие на рентгенограммах аналитических линий в пределах 9,58–12,0 Å свидетельствует, вероятно, об образовании глиноземистого тоберморита. Как известно, ионы кремния в кристаллической решетки тоберморита могут частично замещаться ионами алюминия [3]. Аномальное отклонение от структуры тоберморита 11,3 Å обусловлено многокомпонентным составом сырьевой смеси и, соответственно, образованием нестехиометрических соединений.

В проведенных нами экспериментах при гидротермальной обработке ионы Mg^{2+} , преимущественно связываясь с анионами CO_3^{2-} , образуют магнезит. По данным ИК-спектроскопии при содержании в вяжущем 20 мас. % извести наблюдаются наиболее интенсивные полосы поглощений ионов CO_3^{2-} (1500–1450, 878–857 cm^{-1}) и SiO_4^{4-} (1100–950, 550–370 cm^{-1}). Эти данные и максимальная прочность образцов этого состава (см. рис. 1) позволяют предположить, что в этом случае образуется оп-

тимальная степень кристаллизации новообразований. Существование мультиплетности колебаний связей на ИК-спектрах для SiO_4^{4-} в областях 1200–900 cm^{-1} можно объяснить отображением различных модификаций замещения кремния алюминием в кремнекислородных тетраэдрах. На ИК-спектре с 30 мас. % извести наблюдается сглаживание полос в указанных областях, что говорит о начинающемся процессе перекристаллизации.

Согласно литературным данным [4], в системе $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ при высоких давлениях (до 376 °С) и длительности автоклавной обработки (до 50 ч) происходит образование гидросиликатов магния типа серпентина, которые фиксируются термографическим и рентгенофазовым методами анализа. Новообразования, полученные при запарке смесей при низких температурах и коротких режимах, фиксировались только по данным ДТА, что свидетельствовало об образовании рентгеноаморфных гидросиликатов магния.

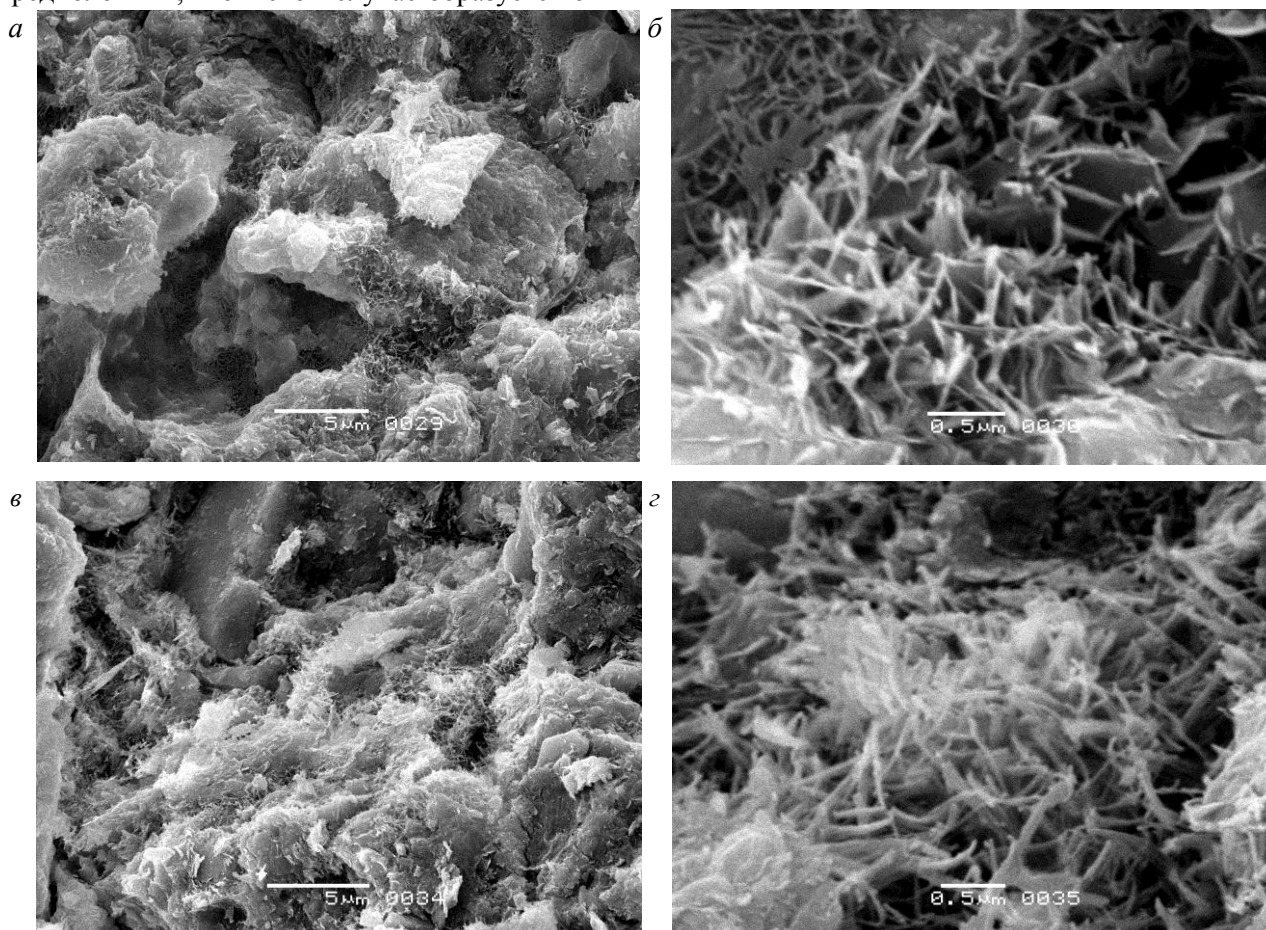


Рисунок 5. Микроструктура известково-сапонитового вяжущего: содержание извести, мас. %: а, б – 10; в, з – 20

В условиях нашего эксперимента также возможно образование рентгеноаморфных гидросиликатов магния. Однако, идентификация их

затруднена, так как рентгенографически они не определяются, а соответствующий им экзотермический эффект при 810–840 °С на термограм-

ме совпадает с таким же эффектом низкоосновных гидросиликатов кальция.

Микроструктура композита при различном содержании извести показана на рис. 5. С увеличением содержания извести с 10 (см. рис. 5, а и б) до 20 мас. % (см. рис. 5, в и г) форма кристаллов новообразований изменяется с лепестков на волокна. При содержании извести 20 мас. % наблюдается формирование более плотной матрицы новообразований цементирующего вещества. Новообразования, образуя сетку, заполняют поры и создают более плотный материал. За счет увеличения плотности упаковки материала формируется прочная микроструктура цементирующего соединения, обеспечивающая композиту высокую прочность при сжатии.

Таким образом, магнезиальные глины сапонитового состава можно использовать в качестве компонента вяжущего при производстве автоклавных силикатных материалов. Оптимальное содержание извести в известково-сапонитовом вяжущем составляет 20 мас. %. В результате взаимодействия магнезиальной глины и извести в условиях гидротермальной обработки (6 ч изотермической выдержки при давлении 1,0 МПа) образуются низкоосновные гидросиликаты кальция типа CSH(V) и глиноземи-

стый тоберморит. Ионы Mg^{2+} образуют магнезит и рентгеноаморфные гидросиликаты магния.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Архангельская алмазоносная провинция (геология, петрография, геохимия и минералогия) [Текст] / Под ред. О.А. Богатинова. – М.: Изд-во МГУ, 1999. – С. 524. – ISBN 5-211-02588-X.
2. *Volodchenko, A.N.* Use of mining industry wastes for silicate materials production / A.N. Volodchenko, V.S. Lesovik, S.I. Alfimov // The 3rd International Conference on Chemical Investigation & Utilization of Natural Resources. June 25–28. – Ulaanbaatar, Mongolia, 2008. – S. 241–245.
3. *Федин, А.А.* Научно-технические основы производства и применения силикатного ячеистого бетона [Текст] / А.А. Федин. – М.: Изд-во ГАСИС, 2002. – 264 с.
4. *Боженов, П.И.* Система $MgO-SiO_2-H_2O$ при автоклавной обработке [Текст] / П.И. Боженов, Г.В. Березина // Строительные материалы из попутных продуктов промышленности: Межвуз. темат. сб. тр. – Л.: ЛИСИ, 1981. – С. 11–26.