

ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ ИЗВЕСТКОВО-САПОНИТОВОГО ВЯЖУЩЕГО НА СВОЙСТВА АВТОКЛАВНЫХ СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

volodchenko@intbel.ru

Установлено, что при механоактивации известково-сапонитового вяжущего происходит разрушение кристаллической структуры сапонита, приводящее к повышению химической активности компонентов сырьевой смеси. Это позволяет ускорить синтез новообразований и сформировать в более короткие сроки оптимальный состав цементирующих соединений, что оказывает положительное влияние на физико-механические свойства автоклавных силикатных материалов.

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

Ведущая роль в решении проблемы комплексного использования минерального сырья принадлежит промышленности строительных материалов, так как подавляющее большинство попутных продуктов по своим свойствам относится к категории техногенного минерального сырья, являющегося основной базой этой отрасли производства [1–4].

В Архангельской области геологоразведочными работами в районе добычи алмазов выявлены большие количества песчано-глинистых пород, в том числе и магнезиальных глин. Магнийсодержащие силикаты, несмотря на большое распространение их в земной коре, мало изучены и имеют весьма ограниченное применение в промышленности. Одним из перспективных направлений использования этих пород являются автоклавные силикатные материалы. Известны положительные результаты использования ультраосновных горных пород магнезиального состава для производства автоклавных силикатных материалов [1, 5]. Проведенными ранее исследованиями в Белгородском государственном технологическом университете имени В.Г. Шухова установлена возможность использования магнезиальных глин Архангельской алмазнос-

ной провинции в качестве компонента вяжущего силикатных автоклавных материалов [6, 7].

При производстве традиционного известково-песчаного силикатного кирпича часть объема кварцевого песка с целью его активизации подвергают совместному помолу с известью. При этом существенно увеличивается поверхностная энергия системы и, соответственно, химическая активность. Такое же повышение химической активности следует ожидать при увеличении степени дисперсности и разрыхлении структуры породообразующих минералов магнезиальной глины.

Целью настоящей работы является изучение влияния механоактивации вяжущего на основе магнезиальных глин на физико-механические свойства автоклавных силикатных материалов.

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. Гранулометрический состав породы приведен в табл. 1.

Таблица 1

Гранулометрический состав породы

Размер частиц, мм	более 1,25	1,25–0,63	0,63–0,315	0,315–0,16	0,16–0,10	0,10–0,04	0,04–0,01	0,01–0,005	менее 0,005
Содержание фракций, мас. %,	1,97	5,03	5,52	7,66	6,0	12,25	12,74	18,15	30,68

В породе по гранулометрическому составу преобладают алеврито-пелитовые частички (73,82 мас. %). Химический состав породы следующий, мас. %: SiO₂ – 45,3, Al₂O₃ – 6,24, Fe₂O₃ – 8,14, CaO – 8,86, MgO – 18,92, TiO₂ – 0,65, K₂O – 2,16, Na₂O – 2,84, п.п.п. – 6,16.

Глинистое вещество породы в основном

представлено магнезиальной разновидностью монтмориллонита – сапонитом, о чем свидетельствует рефлекс 15,343 Å на рентгенограмме (рис. 1). Порода также в незначительном количестве содержит кварц (рефлексы 4,27; 3,356; 1,821 Å) и карбонат кальция (рефлексы 3,04; 2,28; 1,91 Å).

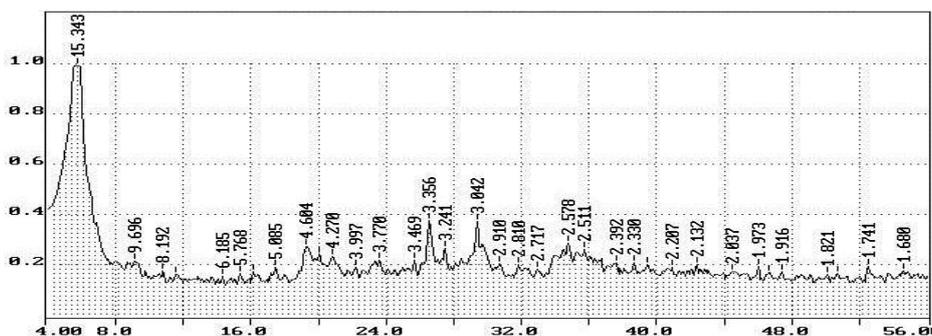


Рисунок 1. Рентгенограмма магниальной глины

В качестве известкового компонента использовали негашеную комовую известь АО «Стройматериалы» активностью 87,4 мас. %.

Для проведения исследований готовили известково-сапонитовое вяжущее (ИСВ) с соот-

ношением извести к глине 1:2. Вяжущее подвергали механоактивации в лабораторной вибромельнице. Влияние времени механоактивации на удельную поверхность ИСВ представлено в табл. 2.

Таблица 2

Удельная поверхность ИСВ в зависимости от времени механоактивации

Время помола, мин	5	60	240	360
Удельная поверхность, см ² /г	7000	8100	8350	8500

При механоактивации в течение 5 мин удельная поверхность ИСВ достигает 700 м²/кг. Увеличение длительности механоактивации до 360 мин увеличивает удельную поверхность только на 21,4 % и составляет 850 м²/кг.

Гранулометрический состав ИСВ исследовали методом лазерной гранулометрии на установке MicroSizer 201 (рис. 2). Анализ распределения частиц по размерам показал, что в ИСВ при механоактивации 5 мин преобладают части-

цы размером от 12 до 100 мкм (см. рис. 2, кривая 1). С увеличением длительности механоактивации до 360 мин повышается содержание частиц размером от 1 до 10 мкм (см. рис. 1, кривая 2). Из этих данных можно судить, что с увеличением продолжительности механоактивации происходит разрушение частиц до меньшего размера, тем самым, повышая его удельную поверхность ИСВ.

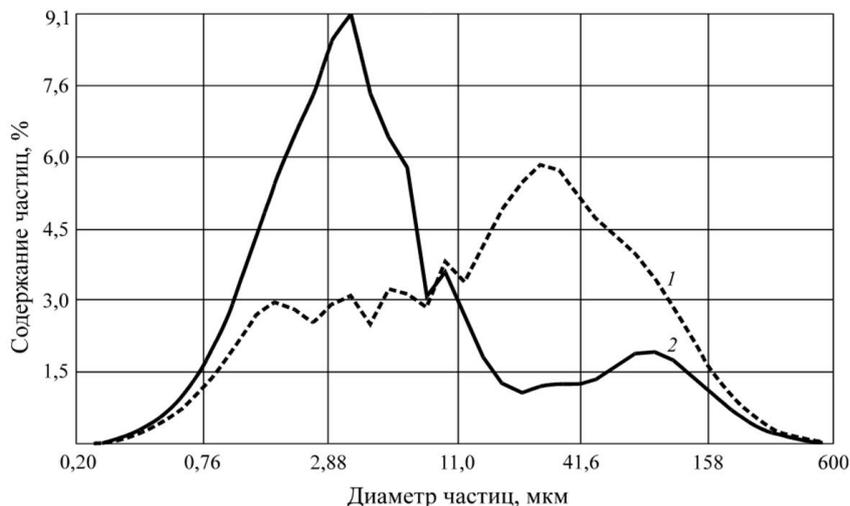


Рисунок 2. Распределение частиц по размерам: время механоактивации, мин: 1 – 5; 2 – 360

По данным рентгенофазового анализа было установлено, что при механоактивации ИСВ в течение 5 мин происходит существенное уменьшение рефлекса сапонита 15,343 Å (рис. 3, кривая 1) в сравнении с исходной породой, свидетельствующее о частичном разрушении структуры преобладающего минерала. На рент-

генограмме появляются рефлексы гидроксида кальция (4,997; 2,64; 1,941 Å), который, вероятно, образуется за счет взаимодействия оксида кальция с кристаллохимически связанной водой, входящей в структуру кристаллической решетки сапонита. При этом оксид кальция в составе ИСВ прогидратировался неполностью (рефлек-

сы 2,411 и 1,704 Å). С увеличением продолжительности механоактивации до 60 мин рефлекс 15,343 Å исчезает (рис. 3, кривая 2), что свидетельствует о практически полном разрушении структуры сапонита. Одновременно с этим происходит уменьшение рефлексов гидроксида кальция (2,64; 4,997; 1,941 Å) и усиление рефлексов кварца (4,26; 3,35; 1,82 Å) (см. рис. 3,

кривые 2–4). Уменьшение рефлексов гидроксида кальция (4,997; 2,64; 1,941 Å), как и в случае с сапонитом, также можно связать с разрушением кристаллической структуры. Увеличение количество аморфной составляющей в ИСВ подтверждается повышением интенсивности фона на рентгенограммах (см. рис. 1 и 3).

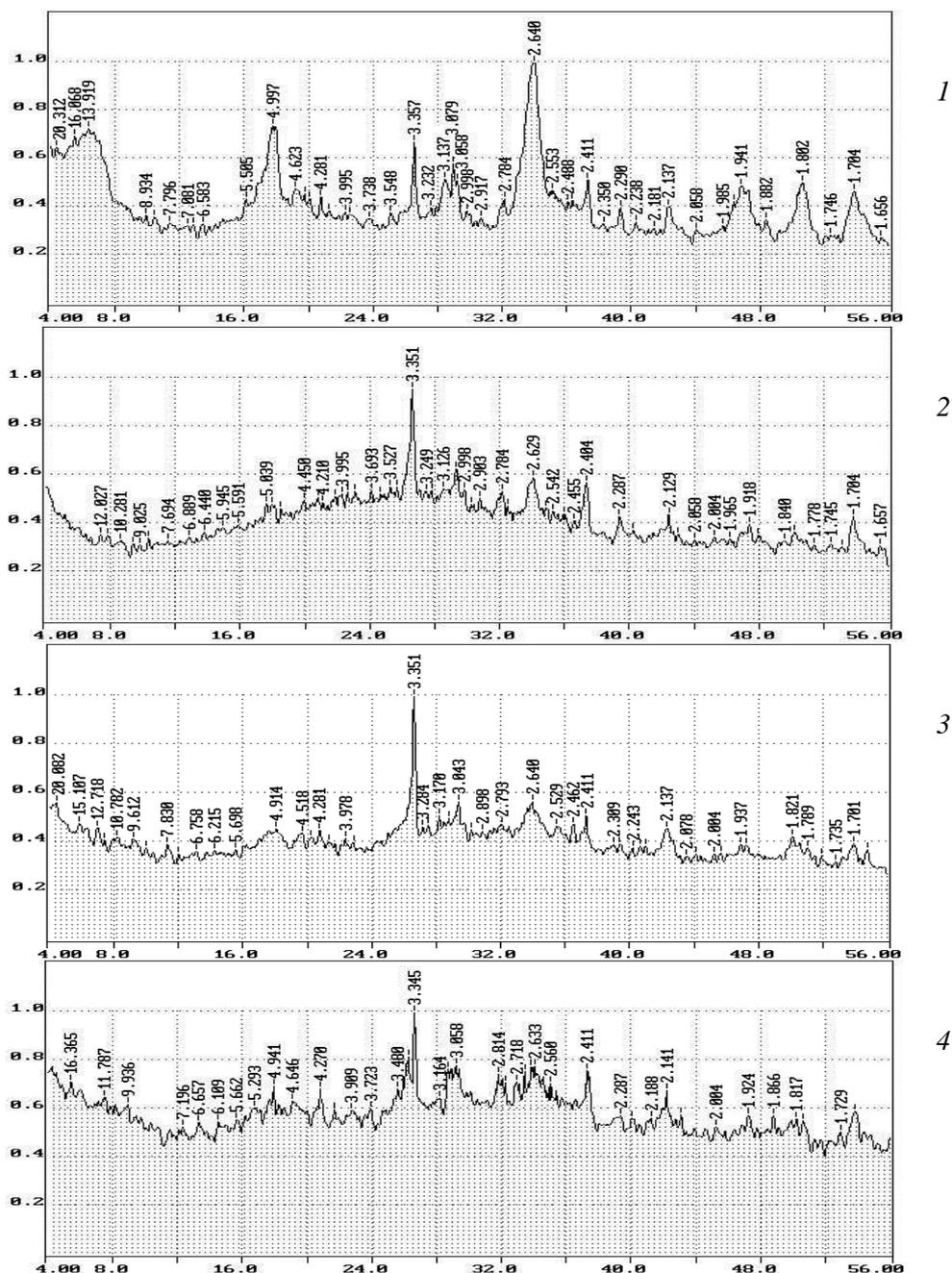


Рисунок 3. Рентгенограммы известково-сапонитового вяжущего: время механоактивации, мин: 1 – 5; 2 – 60; 3 – 240; 4 – 360

На основе ИСВ, полученным при механоактивации 5 и 360 мин были изготовлены силикатные образцы. В качестве кремнеземистого компонента использовался песок Разуменского месторождения Белгородской области. Соотношение песка и вяжущего брали из расчета получения

активности сырьевой смеси 8 мас. %. Полученное вяжущее и песок перемешивали, увлажняли необходимым количеством воды и выдерживали в герметичной чашке для гашения извести. Формование проводили из смеси влажностью 10 % при давлении 20 МПа. Образцы автоклавируют при

давлении пара 1 МПа по режиму: подъем давления пара – 1,5 ч, изотермическая выдержка 3 и 6

ч, сброс давления – 1,5 ч. Результаты экспериментов представлены в табл. 3.

Таблица 3

Физико-механические характеристики	Время изотермической выдержки, ч			
	3		6	
	время механоактивации ИСВ, мин			
	5	360	5	360
Предел прочности при сжатии, МПа	25,6	32,15	29,3	35,26
Средняя плотность, кг/м ³	1780	1755	1880	1795
Водопоглощение, %	14,50	15,75	14,10	15,60
Коэффициент размягчения	0,70	0,76	0,71	0,78

Прочность образцов, автоклавированных с изотермической выдержкой 6 ч, при увеличении времени механоактивации повысилась с 29,3 до 35,26 МПа (на 20 %), а при длительности изотермической выдержки 3 ч прочность увеличилась с 25,6 до 32,15 МПа (на 26 %). Средняя плотность образцов с 6 и 3 ч изотермической выдержкой снизилась соответственно с 1880 до 1795 кг/м³ и с 1780 до 1755 кг/м³. Водопоглощение при этом повышается. Высокую водостойкость обеспечивает механоактивация в течение 360 мин как при 6 ч, так и при 3 ч изотермической выдержки.

Состав новообразований изучен методами дифференциально-термического и рентгенофазового анализа (рис. 4). На термограммах образцов на основе механоактивированного вяжущего в течение 360 мин фиксируется образование

низкоосновных гидросиликатов кальция типа CSH(V) (экзоэффект при 820–840 °С) как при 6 ч, так и при 3 ч изотермической выдержке в автоклаве (см. рис. 4, а, кривые 3, 4). Идентификация низкоосновных гидросиликатов кальция с помощью рентгенофазового анализа затруднена, так как наиболее сильный рефлекс 3,04 Å (см. рис. 4, б) совпадает с рефлексом карбоната кальция, о присутствии которого свидетельствует эндоэффект при 800 °С на термограммах. На ИСВ, подвергнутом механоактивации 5 мин, при сокращенных режимах автоклавной обработки образуются гидросиликаты кальция более высокой основности (экзоэффект при 850–880 °С) (см. рис. 4, а, кривые 1, 2).

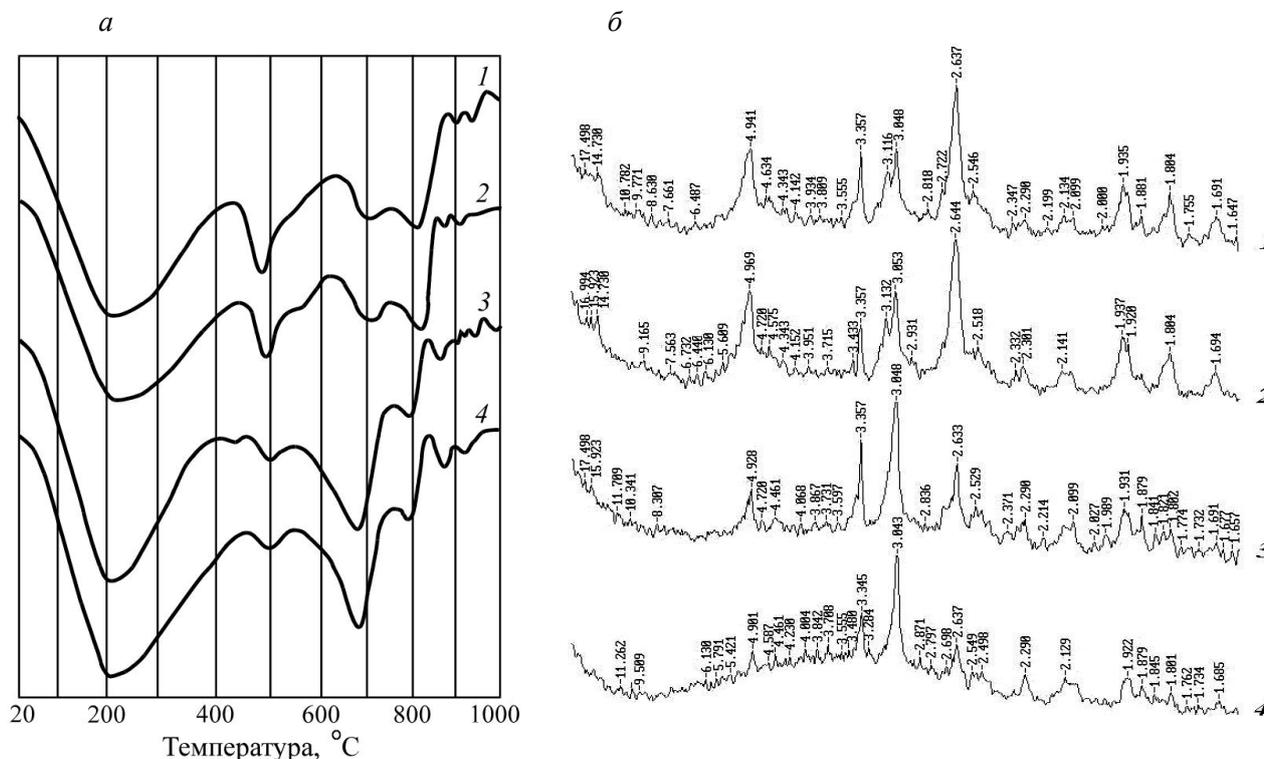


Рисунок 4. Термограммы (а) и рентгенограммы (б) образцов на основе известково-сапонитового вяжущего: время механоактивации ИСВ, мин: 1, 2 – 5; 3, 4 – 360; длительность изотермической выдержки в автоклаве, ч: 1, 3 – 3; 2, 4 – 6

Во всех образцах остается несвязанный гидроксид кальция (рефлексы 4,997; 2,64; 1,941 Å на рентгенограммах и эндотермический эффект при 500 °С на термограммах), количество которого, исходя из величины пиков, уменьшается с увеличением времени механоактивации (см. рис. 4, б). Следовательно, увеличение продолжительности механоактивации способствует более полному связыванию компонентов ИСВ.

Эндоэффект разложения карбоната кальция при 800 °С на термограммах образцов на ИСВ с механоактивацией 360 мин уменьшается (см. рис. 4, а, кривые 3, 4). Экзоэффект при 820–840 °С, напротив, увеличивается. Можно сделать вывод, что содержание CSH(V) в составе цементирующих соединений повышается. Это также подтверждается увеличением рефлекса 3,04 Å на рентгенограммах (см. рис. 4, б, кривые 3, 4). Возможно также образование рентгеноаморфных гидросиликатов магния [7]. С увеличением содержания в структуре цементирующего соединения низкоосновных гидросиликатов кальция и магния связано повышение прочности при механоактивации известково-сапонитового вяжущего.

Таким образом, при механоактивации известково-сапонитового вяжущего происходит разрушение кристаллической структуры сапонита, приводящие к повышению химической активности компонентов сырьевой смеси. Это позволяет ускорить синтез новообразований и сформировать в более короткие сроки оптимальный состав цементирующих соединений, что, в свою очередь, оказывает положительное влияние на физико-механические свойства автоклавных силикатных материалов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Боженев, П.И.* Комплексное использование минерального сырья и экология / П.И. Боженев. – М.: Изд-во АСВ, 1994. – 264 с. – ISBN 5-87829-004-9.

2. *Лесовик, Р.В.* К проблеме использования техногенных песков для производства мелкозернистых бетонов и изделий на их основе [Текст] / Р.В. Лесовик // Строительные материалы. – 2007. – № 9. – Приложение «Наука». – № 10. – С. 13–15.

3. К проблеме повышения эффективности композиционных вяжущих / Н.И. Алфимова [и др.] // ИТЖ «Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова». №1. – Белгород: изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2009. – С. 30–33.

4. *Шейченко, М.С.* Композиционные вяжущие с использованием высокомагнезиальных отходов Ковдорского месторождения [Текст] / М.С. Шейченко, В.С. Лесовик, Н.И. Алфимова // ИТЖ «Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова». №1. – Белгород: изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2011. – С. 10–14.

5. *Прокофьева, В.В.* Конструирование строительных материалов на основе нетрадиционного сырья / В.В. Прокофьева, З.В. Багаутдинов, В.В. Ионина // Достижения строительного материаловедения: сборник научных статей, посвященный 100-летию со дня рождения П.И. Баженова. – Санкт-Петербург: «ООО «Издательство ОМ-Пресс»», 2004 г. – С. 57–62.

6. *Володченко, А.Н.* Ячеистый бетон с использованием попутно-добываемых пород Архангельской алмазонасной провинции / А.Н. Володченко, В.С. Лесовик, В.К. Гаранин и др. // Известия вузов. Строительство. – 2007. – № 2. – С. 13–18. – ISSN 0536-1052.

7. *Володченко, А.Н.* Особенности взаимодействия магнезиальной глины с гидроксидом кальция при синтезе новообразований и формирование микроструктуры / А.Н. Володченко // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2011. – № 3. – С. 11–11.