

УДК 666.762.2:666.7

БЕСКЛИНКЕРНОЕ КОМПЛЕКСНОЕ ВЯЖУЩЕЕ ИЗ ОТХОДОВ ОГНЕУПОРОВ И ИЗДЕЛИЯ НА ЕГО ОСНОВЕ

Бесклинкерное вяжущее на основе отходов огнеупорных материалов включает кремнезем, глинозем, оксид и сульфат кальция. Введение сульфатов в кекошлифпорошковую композицию способствует активному вовлечению в реакцию алюминатной составляющей шлифпорошка и формированию гидратных соединений. Показана химическая взаимосвязь между составляющими комплексного вяжущего и рассмотрено влияние каждого ингредиента в отдельности и температуры тепловой обработки на свойства силикатного камня.

Ключевые слова: комплексное вяжущее, отходы огнеупоров, активация, гидравлическое твердение, каталитическое действие, обменные реакции, аморфный кремнезем, кек, тепловая обработка, изотермический прогрев, прочность, долговечность вяжущего, технологические факторы.

ЧАСТЬ 1. МЕХАНИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ КОМПОНЕНТАМИ КОМПЛЕКСНОГО ВЯЖУЩЕГО НА ОСНОВЕ КЕКА ПРИ ФОРМИРОВАНИИ СИЛИКАТНОГО КОМПОЗИТА

Возможности практического использования отходов огнеупорных материалов на месте их образования для получения малозатратного бесклинкерного вяжущего способствуют два обстоятельства: первое — экологические проблемы и необходимость утилизации отходов, второе — возможность с их помощью сократить энергетические и материальные затраты при производстве вяжущего и строительных материалов на их основе и за счет этого свести к минимуму применение природных материалов [1, 2]. В связи с этим актуальна разработка научно-практических основ оптимизации свойств комплексного вяжущего неавтоклавного твердения на основе кекоизвестковогипсошлифпорошковых (КИГШ) отходов и изделий из мелкозернистого бетона, кирпича и облицовочных плиток [3].

Предпосылкой к использованию кек для создания бесклинкерного вяжущего послужила гипотеза о проявлении его способности к гидравлическому твердению при комплексной активации известью, двуводным гипсом (отходы от гипсовых форм) и шлифпорошками, содержащими аморфные алюмосиликаты. Энергия химических связей этих компонентов, оказывая

каталитическое действие на обменные реакции между ними, обеспечивает образование устойчивых соединений.

Интерес к кремнеземсодержащим техногенным отходам стремительно растет. В настоящее время они прочно вошли в технологию получения строительных материалов в качестве заменителя цемента. Микрокремнезем (кек) — тонкодисперсный порошок белого цвета, содержащий около 95 % SiO_2 и состоящий из сферических аморфных частиц.

Процесс структурообразования в водной среде в смешанных системах, содержащих кек, представляется сложным явлением, связанным с комплексом процессов химического и физического характера. Основание для такого предположения имеется, поскольку в смешанных системах с тонкодисперсными материалами процесс структурообразования должен включать химическое взаимодействие минералов системы с щелочным компонентом в водной среде с образованием гидратов, физическим и химическим взаимодействием новообразований между собой с формированием пространственной структуры.

Естественно ожидать, что в присутствии диоксида кремния аморфной модификации в процессе взаимодействия компонентов смешанной системы при гидратации важную роль играет пуццолановая реакция.

КИГШ вяжущее включает кремнезем, глинозем, оксид и сульфат кальция. Содержание извести в вяжущем может колебаться в широких пределах и устанавливается опытным путем в зависимости от требуемой механической прочности и степени воздухостойкости* изго-



В. Н. Соков

E-mail: sersok_07@mail.ru

* Воздухостойкость — способность материала выдерживать циклические воздействия увлажнения и высушивания без заметных деформаций и потери механической прочности.

тавливаемых с применением этого вяжущего изделий. Реакционная способность вяжущего по отношению к извести шлифпорошков объясняется прежде всего тем, что в нем содержится аморфизированный метакаолинит, образуя гидроксид геленита и гидросиликат кальция типа CSH(B) с соотношением $\text{CaO} / \text{SiO}_2$, зависящим от концентрации CaO в водном растворе. При взаимодействии активного глинозема шлифпорошков с гидроксидом кальция и водой образуются или гидроалюминаты кальция, или, что вероятнее, при одновременном присутствии активного кремнезема гидроксид геленита. При повышенной концентрации оксида кальция в растворе образуются гидрогранаты.

Исходя из предпосылок, что эксплуатационные показатели существенно зависят от содержания в их составе сульфатов, их введение в кекошлифпорошковую композицию должно способствовать активному вовлечению в реакции алюминатной составляющей шлифпорошка и формированию гидратных соединений.

При твердении гипс, вводимый в связующее, принимает участие в сложных реакциях с силикатами и алюмосиликатами комплексного вяжущего с образованием комплексных соединений. Содержание гипса должно ограничиваться, так как высокое его содержание может вызвать неравномерное изменение объема вяжущего вследствие образования гидросульфалюмината кальция. Необходима дозировка, позволяющая получить наивысшую прочность и минимальную усадку при твердении изготавливаемых изделий. Этот оптимум колеблется в зависимости от содержания в вяжущем щелочей и алюмината кальция. Чем больше алюминатов кальция и щелочных соединений в вяжущем, чем выше тонкость помола, тем больше гипса следует вводить. Оптимальное количество гипса устанавливают экспериментально.

Введение гипса в известковошлифпорошковое вяжущее значительно увеличивает активность. Игольчатые кристаллы гидросульфалюмината кальция значительно упрочняют кристаллический каркас системы. Гидросульфалюминат кальция создает начальную прочность вяжущего и своим появлением способствует выделению новообразований — гидроалюминатов и гидросиликатов кальция, обуславливающих дальнейший рост прочности и интенсифицирующих процессы гидратации силикатов.

Еще один фактор необходимо учитывать при оптимизации КИГШ вяжущего — влияние температуры обработки. Все компоненты вяжущего меняют свою растворимость при изменении температуры. Так, гипс при различной температуре растворяется в воде в следующих количествах, г/л: 0 °C — 0,17; 18 °C — 0,2; 40 °C — 0,21; 100 °C — 0,17. Как видно, его растворимость мало меняется в интервале от 0 до 100 °C. Растворимость

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ с повышением температуры пропаривания заметно уменьшается: при 0 °C — 1,3 г/л, при 100 °C — 0,523 г/л.

Таким образом, реализация выдвинутых предположений позволит целенаправленно подойти к формированию КИГШ вяжущего и получать изделия на его основе с высокими физико-механическими и эксплуатационными свойствами.

ЧАСТЬ 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВЛЯЮЩИХ КОМПОНЕНТОВ КИГШ ВЯЖУЩЕГО НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИЛИКАТНОГО КАМНЯ

Для целенаправленного составления комплексного вяжущего на основе кека (содержание извести, шлифпорошков, гипса) и определения температуры тепловой обработки необходимо установить взаимосвязь между ними и рассмотреть влияние каждого фактора в отдельности на свойства силикатного камня. Это позволит не только осмыслить физико-механическую сущность воздействия каждого фактора, но и обоснованно назначить интервалы варьирования при планировании многофакторного эксперимента.

Для проведения исследования использовали следующие сырьевые материалы:

- кек химического состава, мас. %: SiO_2 94–95, Al_2O_3 0,5–0,9, Fe_2O_3 0,08–0,14, CaO 1,2–2,4, TiO_2 0,08–0,6, $\Delta m_{\text{прк}}$ 4,1–0,95,
- известь строительная кальциевая II сорта;
- двуводный гипс, получаемый помолом боя гипсовых форм;
- шлифпорошок химического состава, мас. %: Al_2O_3 53,0, SiO_2 41,2, Fe_2O_3 1,39, CaO 0,4, TiO_2 1,25, MgO 0,7–1,3, $\Delta m_{\text{прк}}$ 0,3–1,3.

Методика приготовления вяжущего следующая. Бой гипсовых форм и шлифпорошок по отдельности размалывали в шаровой мельнице до дисперсности 5000 см²/г, затем компоненты перемешивали с известью и кеком в мельнице в течение 3 мин. При изготовлении образцов вяжущего и воду перемешивали до однородного состояния. Смесь укладывали в формы и уплотняли на вибростоле 2 мин. Количество воды затворения в образцах соответствовало нормальной густоте, определяемой на приборе Вика по глубине погружения пестика.

Для каждой серии испытаний формовали по шесть образцов-кубиков с ребром 5 см и образцов-балочек размерами 4×4×16 см. Пропаривание проводили по режиму: 2 ч подъем температуры, 8 ч изотермическая выдержка, 2 ч охлаждение (режим 2 + 8 + 2 ч).

Исследование влияния содержания негашеной извести на физико-механические характеристики КИГШ вяжущего

Содержание в вяжущем негашеной извести изменяли от 10 до 40 % с интервалом 5 %, количе-

ство гипса составляло 5 %, шлифпорошков 15 %, остальное — кек. Тепловлажностную обработку в пропарочной камере вели по режиму 2 + 8 + 2 ч. Изотермический прогрев осуществлялся при 90 °С. Результаты представлены на рис. 1.

Испытания показали, что прочность образцов растет до содержания извести 30 %, далее — незначительно. Таким образом, принимаем, что верхняя граница содержания извести 30 %, минимальная 10 %.

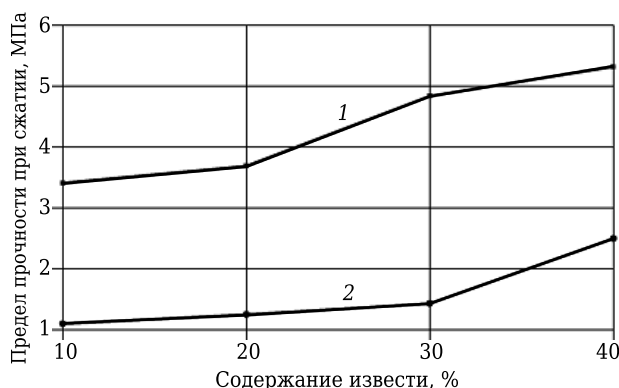


Рис. 1. Влияние содержания негашеной извести на прочность КИГШ вяжущего: 1 — после высушивания образцов; 2 — после водонасыщения образцов

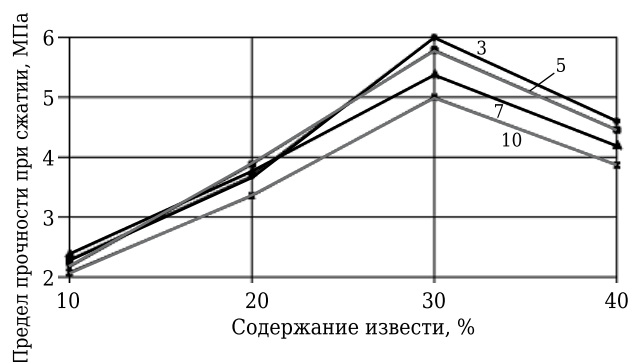


Рис. 2. Влияние количества двуводного гипса (содержание, %, указано на кривых) на свойства КИГШ вяжущего

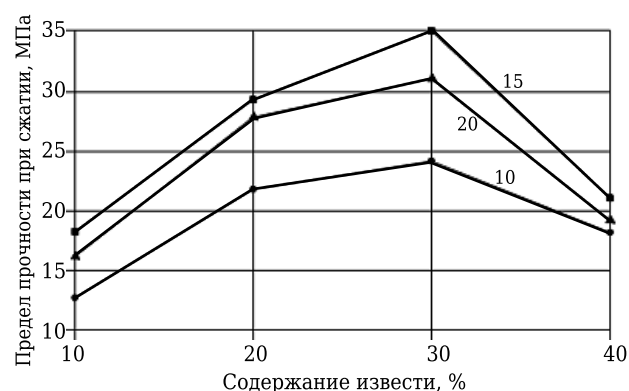


Рис. 3. Влияние количества шлифпорошка (содержание, %, указано на кривых) на свойства комплексного КИГШ вяжущего; содержание гипса 5 %

Влияние количества двуводного гипса на свойства КИГШ вяжущего

Количество двуводного гипса изменяли с 3 до 10 %, содержание негашеной извести от 10 до 40 %, шлифпорошков вводили 15 %, кек — остальное. Пропаривание вели по режиму 2 + 8 + 2 ч, температура изотермического прогрева 95 ± 2 °С.

Проведенные исследования показали (рис. 2), что наибольшая прочность вяжущего при введении 3–5 % гипса. Увеличение содержания гипса приводит к снижению прочности, а иногда и к растрескиванию структуры. Исходя из этого, в последующих исследованиях количество двуводного молотого гипса в комплексном вяжущем изменяли от 3 до 5 %.

Влияние количества шлифпорошка на свойства КИГШ вяжущего

Содержание шлифпорошка в вяжущем изменяли от 10 до 20 % с интервалом 5 %, негашеной извести от 10 до 40 %, двуводного гипса вводили 5 %, кек — остальное. Пропаривание проводили по режиму 2 + 8 + 2 ч, температура изотермической выдержки 95 ± 2 °С.

Как видно из результатов исследований (рис. 3) максимальную прочность имеют составы, содержащие 15 % шлифпорошка и 30 % негашеной извести. Увеличение количества шлифпорошка до 20 % приводит к небольшому снижению предела прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ до 31,2 МПа, 10 %-ное содержание шлиф-порошка вызывает падение $\sigma_{сж}$ до 25 МПа.

Исследования влияния температуры пропаривания на прочность комплексного вяжущего на основе кек и шлифпорошка

Исследования проводили на комплексном вяжущем, содержащем 15 % шлифпорошка, 30 % негашеной извести, 5 % двуводного гипса и 50 % кек. Результаты исследований приведены в таблице и на рис. 4.

Анализируя результаты исследований, можно отметить, что температура оказывает значительное влияние на прочность при сжатии. При изменении температуры от 60 до 100 °С предел прочности при сжатии повышается в 4 раза. Наиболее значительно увеличивается $\sigma_{сж}$ (приблизи-

Влияние температуры пропаривания на прочность комплексного вяжущего

Температура пропаривания, °С	Средняя плотность, кг/м³	Влажность при испытании, %	Предел прочности при сжатии, МПа
60	1130	27	11,4
70	1130	26,8	15,1
80	1135	28,4	22,6
90	1140	27,8	35,4
100	1145	28,6	36,2

тельно на 40 %) при нагревании с 60 до 80 °С. Дальнейшее повышение температуры увеличивает прочность на 30 %.

Наиболее высокая прочность при сжатии получена при нагревании материала от 80 до 100 °С, поэтому при оптимизации составов комплексного вяжущего прочностные свойства и долговечность вяжущего и изделий на его основе исследовали в этом интервале.

Таким образом, исследования показали, что все технологические факторы оказывают существенное влияние на свойства силикатного камня. Однако для получения вяжущего с теми или иными свойствами и для его оптимизации важно не только выявить вклад каждого фактора в отдельности, но и установить их взаимное влияние на свойства вяжущего.

(Продолжение следует)

Библиографический список

1. **Мишин, В. М.** Теоретические и технологические принципы создания теплоизоляционных материалов нового поколения в гидротеплосиловом поле / В. М. Мишин, В. Н. Соков. — М. : Молодая гвардия, 2000. — 352 с.
2. **Соков, В. Н.** Теплоизоляционные легковесные изделия на основе отходов производства кварцевых огнеупоров / В. Н. Соков, В. В. Соков, Н. В. Шелков-

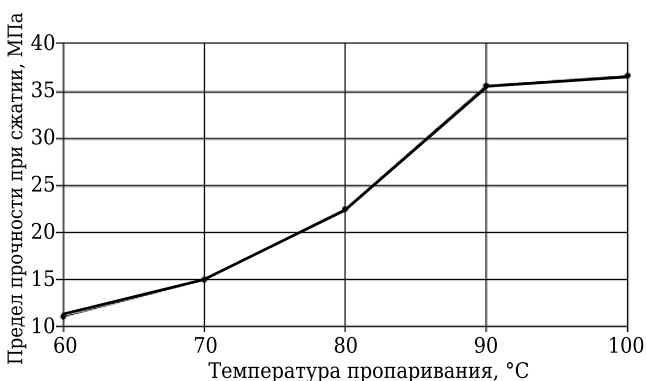


Рис. 4. Влияние температуры пропаривания на прочность КИГШ вяжущего

кина [и др.] // Новые огнеупоры. — 2002. — № 3. — С. 64–68.

3. **Соков, В. Н.** Силикатный безавтоклавный кирпич и цветные отделочные плитки из отходов огнеупорных материалов ; тезисы доклада / В. Н. Соков // Новые огнеупоры. — 2016. — № 3. — С. 71. ■

Получено 03.03.16
© В. Н. Соков, 2016 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

June 26 – 30, 2016		Toronto Marriott Downtown Eaton Centre Hotel Toronto, Ontario Canada	
9 th International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites – НТСМС 9		Global Forum on Advanced Materials and Technologies for Sustainable Development – GFMAT 2016	
НТСМС 9 — 9-я международная конференция по высокотемпературной керамике и композитам Темы: • Моделирование и конструирование новых материалов и процессов • Проектирование и разработка современных керамических волокон в композитах: симпозиум в честь профессора R. Naslain • Инновационный дизайн, передовые обработки и технологии производства • Материалы для экстремальных условий: сверхвысокотемпературная керамика и наноламинированные тройные карбиды и нитриды (MAX-фазы) • Полимерные производные керамики и композитов • Расширенные тепловые и экологические барьерные покрытия: обработка, свойства и применение • Термомеханическое поведение и производительность композитов • Керамическая интеграция и добавки в технологии производства • Компонент тестирования и оценка композитов • Энергетика в аэрокосмической промышленности: проблемы и возможности		26–30 июня 2016 г. г. Торонто, Канада www.ceramics.org	