

На правах рукописи



ХОМЧЕНКО ЮРИЙ ВИКТОРОВИЧ

**ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ТВЕРДЕНИЯ
ПРЕССОВАННЫХ АВТОКЛАВНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
ПОМОЛА ИЗВЕСТКОВО-ПЕСЧАНОГО ВЯЖУЩЕГО В ВИДЕ
КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ СУСПЕНЗИИ**

Специальность 05 17 11 – “Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов”

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук



Белгород – 2007

Работа выполнена на кафедре технологии цемента и композиционных материалов Белгородского государственного технологического университета им В.Г. Шухова (БГТУ им. В.Г. Шухова)

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Барбаниягрэ Владимир Дмитриевич

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Самченко Светлана Васильевна

доктор технических наук, профессор
Везенцев Александр Иванович

Ведущая организация – **ОАО “Стройматериалы”, г. Белгород**

Защита диссертации состоится 13 ноября 2007 г. в 14 час на заседании диссертационного совета К 212.014.01 в Белгородском государственном технологическом университете им. В.Г. Шухова по адресу: 308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке БГТУ
им В.Г.Шухова

Автореферат разослан «10» октября 2007 г

Ученый секретарь
диссертационного совета



Евтушенко Е.И.

Актуальность работы. В связи с развитием производства автоклавных материалов и изделий требуется более глубокое изучение закономерностей процессов автоклавного твердения материалов, фазового состава и свойств возникающих при этом новообразований, а также изыскать эффективные способы управления процессом автоклавного твердения, чтобы получить материалы, обладающие высокой прочностью и долговечностью. В последние годы повышаются требования к прочности и теплопроводности силикатного кирпича, как одного из представителей основных стеновых материалов. Увеличение прочности достигается путем повышения дисперсности и химической активности вяжущего. На сегодняшний день отсутствует технология, позволяющая использовать преимущества мокрого помола компонентов для увеличения дисперсности вяжущего и его активации для получения прессованных автоклавных материалов из-за недопустимо высокой влажности известково-кремнеземистого вяжущего мокрого помола, что приводит к водоотделению при прессовании и браку изделий.

Работа выполнена согласно тематическому плану НИР БГТУ им. В. Г. Шухова за 2004-2007 г.

Цель работы – повышение прочности изделий и экономия материально-энергетических ресурсов при производстве прессованных автоклавных материалов помолом известково-песчаного вяжущего в виде концентрированной суспензии.

Задачи:

- исследовать особенности процесса гидратации извести в высококонцентрированной суспензии,
- изучить влияние добавок на процессы гидратации извести и реологию известково-кремнеземистой суспензии,
- исследовать особенности процесса помола известково-кремнеземистой суспензии,
- разработать технологические параметры производства прессованных автоклавных материалов с применением вяжущих мокрого помола

Научная новизна. Разработаны физико-химические основы мокрого способа производства прессованных автоклавных материалов, которые заключаются в следующем

- минимальная влажность ($\leq 46\%$) и заданная текучесть известково-песчаной суспензии (≥ 60 мм по прибору РХТУ им. Д. И. Менделеева), технологически необходимая в течение нескольких часов, могут быть получены только в результате задержки гидратации оксида кальция, т.к. гидратация CaO приводит к резкому загустеванию системы $\text{CaO}-\text{H}_2\text{O}$ и потере текучести,
- способы задержки гидратации установлены в результате определения энергии активации процесса гидратации CaO , величина которой (37,7 кДж/моль) свидетельствует о том, что при комнатной температуре

4

гашение извести должно протекать практически мгновенно. Наблюдающаяся в действительности значительно меньшая скорость гидратации обусловлена образованием на поверхности зерен CaO слоя продуктов реакции предполагаемого состава $\text{CaO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, который препятствует последующей гидратации и является причиной индукционного периода, длительность которого зависит от водо-известкового отношения (В/И) и возрастает от 30 сек при В/И=2 до 38 минут при В/И=100. Экспериментально определены дифракционные максимумы неизвестной фазы предполагаемого состава $\text{CaO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (d , Å 4,02, 3,98, 3,80-3,75, 3,43, 2,72) и установлено, что она разлагается выше 22°C, но стабильна при более низкой температуре. В силу сказанного, большая теплоемкость водной суспензии резко снижает температуру в сфере реакции и стабилизирует слой оксигидрата кальция на поверхности зерен CaO и задерживает гидратацию извести на 30-40 мин, - более длительная задержка гидратации и увеличение длительности текучего состояния известковой и известково-песчаной суспензии до 5 часов может быть реализуется введением 0,94% медного купороса, который образует на поверхности зерен CaO слой гидросульфокупратных комплексных соединений состава: $\text{CaCu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_6\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$, $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$, - реология суспензии дополнительно стабилизируется введением 0,18% суперпластификатора СБ-3 с сохранением заданной текучести (≥ 60 мм по прибору РХТУ им Д.И. Менделеева) до 8 часов, - механизм действия медного купороса на гидратацию и реологию известковых и известково-песчаных суспензий аналогичен механизму действия двуводного гипса на алюминатную фазу при регулировании процесса схватывания портландцемента и свидетельствует об общности физических и химических явлений сравниваемых процессов.

Практическая значимость.

Разработан новый способ приготовления прессованных автоклавных материалов на основе вяжущего мокрого помола, позволяющий повысить марку получаемых изделий или экономить ресурсы в процессе их производства. Установлены и запатентованы оптимальные составы известкового и известково-кремнеземистого вяжущих и силикатных смесей на их основе в предлагаемом способе производства.

Благодаря установленным закономерностям процесса гидратации извести обеспечена возможность получения известково-кремнеземистого вяжущего помолом в виде концентрированной суспензии, обладающей минимальной влажностью (44-48%) и заданной текучестью (55-60 мм по текучестемеру РХТУ им Д.И. Менделеева) в течение 6-8 часов, что позволяет реализовать новый способ

производства прессованных автоклавных материалов с применением мокрого помола вяжущего со следующими преимуществами по сравнению с принятым сухим помолом

- повышается интенсивность измельчения кварцевого песка и увеличение его удельной поверхности в 2 раза (с 160 до 470 м²/кг),
- устраняется налипание материала на мелющие тела и стенки мельницы при помоле,
- появляется возможность практически неограниченно увеличивать дисперсность кварцевого песка увеличением времени помола вяжущего и изменением соотношения массы мелющих тел к массе размалываемого материала,
- увеличивается растворимость кварца и происходит механохимическое взаимодействие кварца и извести с усвоением до 5% оксида кальция,

В процессе автоклавирования вяжущего мокрого помола имеют место следующие преимущества:

- увеличивается прирост прочности изделий на 1% активности исходной смеси с 3,6 МПа до 5,9 МПа, в результате без снижения прочности изделий можно снизить активность силикатной смеси с 6,2% до 3,9% и сократить расход извести на 37%, при активности смеси 6,5-7% возможно получение высокомарочного силикатного кирпича М350 и М400;
- без потери прочности получаемых изделий можно снизить давление пара с 0,8 до 0,45 МПа и уменьшить его расход или сократить длительность изотермического цикла автоклавирования с 6 до 4 часов и увеличить выпуск продукции,

Только за счет экономии извести может быть снижена себестоимость продукции на 256,28 руб (экономия 25,628 млн руб при выпуске 100 млн шт кирпича) и повышению рентабельности производства с 12,55% до 17,80%. За счет повышения марки изделий с М200 до М350 общая прибыль от реализации продукции возрастает с 71967000 руб до 191742000 руб, а рентабельность производства увеличивается с 12,55% до 31,52%

Апробация работы Основные результаты работы были представлены на II Международном студенческом форуме "Образование, наука, производство" – Белгород, 2004 г, на Областном конкурсе научных работ "Молодежь белгородской области" – Белгород, 2005 г, на Международной научно-практической конференции "Современные технологии в промышленности строительных материалов и индустрии" в БГТУ им ВГ Шухова - Белгород, 2005 г, на Международной научно-технической конференции "Композиционные строительные материалы Теория и практика" – Пенза, 2005, Всероссийской научно-практической конференции "Строительное

материаловедение- теория и практика” - Москва, 2006 год, в Известиях Орловского государственного технологического университета “Строительство Транспорт”, №1/13 (529), 2007 г

Публикации. Опубликовано 5 работ по теме диссертации, в том числе 1 работа в рецензируемом издании и 1 патент на изобретение

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена в пяти главах на 160 страницах, состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части в виде 4-х глав, основных выводов, списка использованной литературы, включающего 128 наименований, содержит 58 рисунков и 20 таблиц

Исходные материалы и методы исследований. Сырьевые материалы, продукты гидратации исследованы на дифрактометре ДРОН-3,0, дифференциально-термический анализ выполнялся на дериватографе венгерской фирмы «МОМ» Физико-механические испытания на прочность при сжатии выполнялись на цилиндрических образцах высотой 30 мм и диаметром 20 мм Проверку результатов выполняли на стандартных изделиях – полуторных кирпичах 120x65x88 мм в заводских условиях ОАО “Стройматериалы”, г Белгород Подвижность вяжущей суспензии определялась на текучестемере РХТУ им Д.И. Менделеева. В работе использовались стандартные методы исследования состава и свойств кварцевого песка и извести. Кинетику тепловыделения при гидратации извести и вяжущих мокрого помола определяли в сосуде Дьюара Проводились измерения концентрации ионов кальция и pH в известково-кремнеземистой суспензии В качестве исходных материалов применялись песок Нижнеольшанского месторождения (модуль крупности 1,54, количество глинистых 5-8%), известь (активностью 80-84%) и готовая силикатная смесь ОАО “Стройматериалы” (удельная поверхность кварцевого песка в вяжущем 170 м²/кг)

Причины аномальных сроков гидратации извести в разбавленных водных суспензиях при В/И=2÷100

Проводился поиск путей снижения влажности известково-кремнеземистого вяжущего, в процессе которого были обнаружены аномалии гидратации извести в разбавленных известковых суспензиях Идеальным для гидратации извести представляется помол в разбавленной суспензии, когда создаются наиболее благоприятные условия для растворения реагентов, диффузии элементов в растворе, отвода продуктов реакции и обновления гидратирующей поверхности Тем не менее, гидратация извести при водо-известковом отношении (В/И) 2,67 длится 21 мин, тогда как гидратация извести без помола завершается в течение 10 мин Установлено, что после помола

суспензии в течение 10 мин известь прогидратировала только на 60%. Наличие в суспензии после 10 минутного помола негидратированного оксида кальция установлено рентгенофазовым анализом. Установлено основополагающий для практики факт: необходимую текучесть при минимальной влажности можно обеспечить, затормозив гидратацию извести. Это стало основной задачей работы при разработке мокрого способа приготовления вяжущего и силикатной смеси.

В общем случае при гидратации извести наблюдаются последовательно следующие периоды (рис. 1):

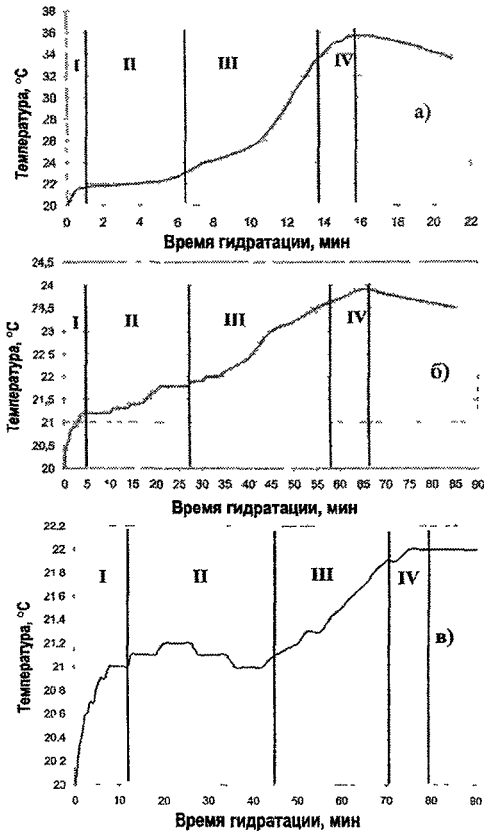


Рис 1 Зависимость температуры гидратации извести от времени при а) В/И=10, б) В/И=50, в) В/И=100

I - начальный период быстрого повышения температуры в течение 30 сек непосредственно при смешивании извести с водой,

II - индукционный период, в продолжение которого температура в сфере реакции остается постоянной;

III - период быстрого повышения температуры суспензии и массовой гидратации извести,

IV - заключительный период плавного подъема температуры до окончания гидратации

Быстрый начальный подъем температуры связан со смачиванием зерен оксида кальция и образованием химически адсорбированного слоя воды на поверхности зерен извести, при этом образуется слой оксигидрата кальция состава $\text{CaO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Гидратация извести в разбавленной суспензии при В/И=10, 50 и 100 значительно замедляется

и завершается через 16 мин, 65 мин и 75 мин соответственно. Время начального быстрого подъема температуры составляет при этом 30 сек, 2,5 мин и 5,0 мин, а индукционный период длится 4,5 мин, 10 мин и 38 мин ($V/I=10, 50, 100$)

Индукционный период в смеси извести с водой связан, по-видимому, с образованием и устойчивостью оксигидрата на поверхности зерен оксида кальция

Для подтверждения предположения о существовании $\text{CaO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и его влияния на процесс гидратации извести определены рентгенометрические характеристики этой фазы. Чтобы предотвратить переход $\text{CaO} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$, исходные материалы охлаждались (вода

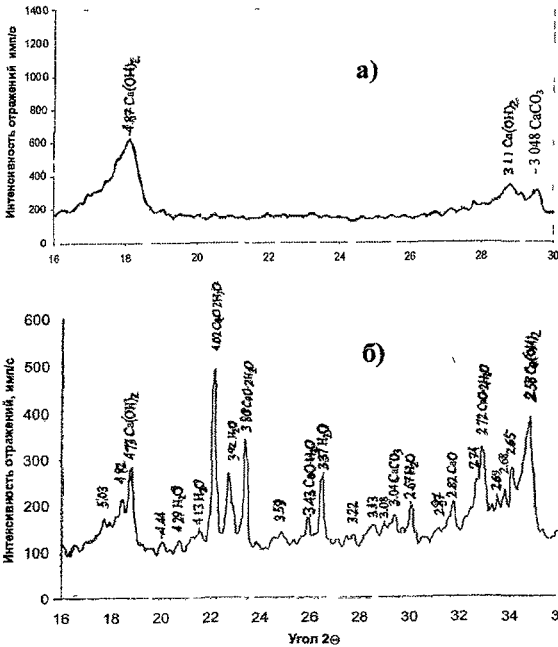


Рис 2 Дифрактограмма быстроохлажденной суспензии извести при а) $V/I=0,33$ б) $V/I=0,88$

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (d, Å 4,97, 2,64, 3,11), льда (d, Å 4,87, 4,095; 3,93, 3,55, 3,47) и отражения неизвестной фазы (d, Å 4,02, 3,98, 3,72, 3,43), предположительно, $\text{CaO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Для уменьшения интенсивности отражений фазы льда, уменьшали

В/И в изучаемых пробах. При снижении В/И с 2,0 до 1,0 заметно снизилась интенсивность отражений льда и возросла интенсивность отражений новой фазы. Примечательно, что при уменьшении В/И до 0,33 отражения новой фазы отсутствуют (рис 2-а), очевидно, из-за низкой теплоемкости системы, в результате чего проба успевала нагреться достаточно, для разложения оксигидрата кальция

до 0°C , известь и кювета для РФА до -15°C). На дифрактограммах (рис 2) установлены отражения следующих фаз

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (d, Å 4,97, 2,64, 3,11), льда (d, Å 4,87, 4,095; 3,93, 3,55, 3,47) и отражения неизвестной фазы

(d, Å 4,02, 3,98, 3,72, 3,43), предположительно, $\text{CaO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Для уменьшения интенсивности отражений фазы льда, уменьшали

Максимальная интенсивность отражений фазы ($\text{CaO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) получена на замороженной пробе при $V/I=0,88$ ($d, \text{Å}$ 4,02, 3,92, 3,80, 2,72, 3,43) (рис 2-6)

Образование оксигидрата кальция на поверхности зерен извести оказывает существенное влияние на кинетику гидратации извести в водо-известковых суспензиях. Оксид кальция в известковой суспензии ($V/I=100$, 10 г извести и 1000 мл воды) со льдом не гидратировал в течение 1,5 часов интенсивного перемешивания. Установлено при этом лишь наличие растворенного в воде CaO (1,5 г/л).

Установлена величина энергии активации процесса гидратации

оксида кальция по уравнению
$$E=R \frac{\ln \frac{k_1}{k_2}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}$$
, где E – энергия активации,

кДж/моль , R – универсальная газовая постоянная, k_1, k_2 – константы скорости реакции при температурах T_1 и T_2

Принято, что в разбавленной суспензии гидратация CaO является двухмолекулярной реакцией второго порядка, согласно уравнению.

$$n = \frac{\ln(\tau_1/\tau_2)}{\ln(m_2/m_1)} + 1$$
, где n – порядок реакции, τ_1, τ_2 – время реагирования

вещества при начальной концентрации m_1 и m_2 , так экспериментально установлено, что при $m_2/m_1 = 5$, $\tau_1/\tau_2 = 5$, тогда $n = 1 + 1 = 2$

Ввиду низкой растворимости CaO в воде начальные концентрации реагентов практически равны стехиометрическим соотношениям в уравнении гидратации и уравнение кинетики выразится следующим образом.

$$k = \frac{\Delta m}{\tau m_0 (m_0 - m)}$$
, где k – константа скорости реакции, τ – время

протекания реакции, m_0 – начальная концентрация вещества, $\Delta m = m_0 - m$ – убыль концентрации реагирующего вещества; m – концентрация вещества в момент времени τ

Энергия активации определялась в условиях стандартного гашения извести при следующих параметрах: масса извести 10 г, активность извести 84%, масса воды 20 мл, начальная температура 20°C , T_1 и T_2 – температура гашения через τ_1 и τ_2 мин. $\tau_1 = 7$ мин; $\tau_2 = 8,5$ мин, $T_1 = 327$ К, $T_2 = 363$ К

Масса прогидратированной извести при τ_1 и τ_2 находилась по количеству выделившейся теплоты, которая рассчитывалась с учетом массы и теплоемкости участвующих в реакции компонентов (CaO и H_2O)

$m_1 = 2,83 \text{ г}, m_2 = 5,96 \text{ г} \quad k_1 = 0,00864, k_2 = 0,0342,$

$$A = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = \frac{1,376}{0,000303} = 4541,67,$$

Энергия активации составила

$$E_{\text{акт}} = 8,31 \cdot A = 8,31 \cdot 4541,67 = 37,74 \text{ кДж/моль}$$

Исходя из равенства прямого и обратного процессов обратимой реакции, энергия активации гидратации извести составит $102,91 - 65,2 = 37,71 \text{ кДж/моль}$. Получено близкое соответствие расчетной и экспериментальной величины энергии активации гашения извести, равная разности теплот дегидратации и гидратации

Оценить энергию активации гидратации извести (оксида кальция) в разбавленной суспензии можно, приравняв и прологарифмировав переменные части уравнений Аррениуса ($K=A \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$) и Ерофеева

$$(G=1-e^{-k\tau}) \cdot -e^{-\frac{E}{RT}} = e^{-k\tau^n}; \frac{E}{RT} = k\tau^n, \text{ откуда } E=RTk\tau^2$$

При гидратации извести в суспензии при $V/I = 1000/10 = 100 \quad \tau = 75$ мин, $T = 295 \text{ К}, k_{\text{ср}} = 0,00264,$
 $E_{\text{акт}} = 8,31 \text{ к} \tau^2 T = 8,31 \cdot 0,00264 \cdot 75^2 \cdot 295 = 36,4 \text{ кДж/моль}$

При гидратации извести в суспензии при $V/I = 500/10 = 50 \quad \tau = 65$ мин; $T = 296,9 \text{ К}, k_{\text{ср}} = 0,0038 \quad E_{\text{акт}} = 8,31 \cdot 0,0038 \cdot 65^2 \cdot 296,9 = 39,6 \text{ кДж/моль}.$

Энергия активации процесса гидратации извести в разбавленной суспензии ($V/I = 50-100$) близка к таковой в стандартных условиях ($V/I = 2,0$) и ее абсолютная величина свидетельствует о том, что скорость процесса гидратации извести существенным образом зависит от температуры в сфере реакции. Благодаря высокой теплоемкости и теплопроводности воды в суспензии имеет место быстрый отвод теплоты из сферы реакции, температура среды (суспензии) остается невысокой и изменяется в незначительных пределах $22 \pm 2^\circ\text{C}$. При гидратации в создавшихся условиях решающую роль приобретают первый и особенно индукционный период гидратации, длительность которого многократно возрастает.

Слой оксигидрата кальция, которому, очевидно, обязан индукционный период, не только сохраняет, но значительно увеличивает свою устойчивость при возрастании водо-известкового отношения в системе $\text{CaO-H}_2\text{O}$ и при интенсивном помолу суспензии в шаровой мельнице.

Регулирование гидратации, влажности и реологии известково-песчаной суспензии

Для увеличения времени задержки гидратации оксида кальция и сохранения текучих свойств суспензии вяжущего было изучено влияние различных по составу минеральных и органических соединений (Na_2CO_3 , NaNO_3 , NaOH , NaCl , УЩР (углещелочной реагент), сахар, CaCl_2 , NaH_2PO_4 , Na_3PO_4 , суперпластификатор белгородский (СБ-3), лигносульфонат технический (ЛСТМ)) на задержку гидратации извести

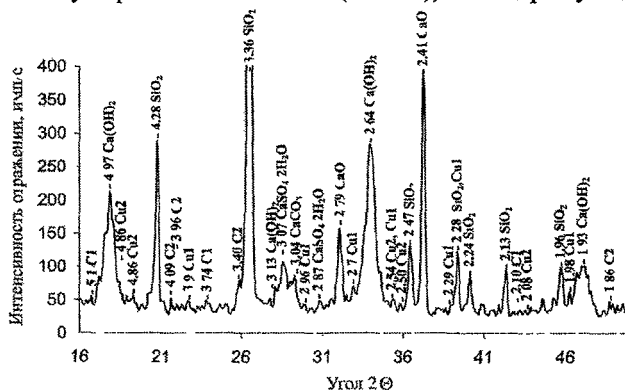


Рис 3 Дифрактограмма известково-кремнеземистого вяжущего с добавкой 1,83% медного купороса $\text{C}_1 - \text{CaCu}_4(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_2 - \text{Ca}_6\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_1 - \text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$, $\text{Cu}_2 - \text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$

нагревалась и загустевала в результате гидратации извести в вяжущем. В качестве разжижающей добавки изучались также сульфаты меди, цинка, железа, магния. Влияние оказала добавка медного купороса ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), которая увеличила время гидратации извести до 5 часов. Задержка гидратации извести при получении известково-кремнеземистого вяжущего позволила снизить количество вводимой в состав вяжущей суспензии воды с 56-60 до 44-50%, при этом время сохранения текучих свойств вяжущего позволяет выполнить все технологические процессы (хранение, дозирование и транспортирование вяжущего) до смешения с немолотым кварцевым песком и получения силикатной смеси.

Установлено, что задержка гидратации извести при взаимодействии с медным купоросом происходит в результате образования нерастворимых соединений меди $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$, $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$, $\text{CaCu}_4(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_6\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис 3) на поверхности частиц оксида кальция. При замене медного купороса на сульфат магния, цинка или железа также образуется двуводный гипс,

Разжижение суспензии извести произошло при введении следующих соединений. NaOH , УЩР, сахар, СБ-3, ЛСТМ, Na_2HPO_4 , Na_3PO_4 . Однако разжижение происходило на 30-40 минут, после чего суспензия

однако задержка гидратации извести не происходит или сокращается до 20-30 минут. Таким образом, задержка гидратации извести не может быть достигнута заменой медного купороса на аналоги.

Интенсификация механохимических процессов, происходящих при мокром помоле известково-песчаных вяжущих

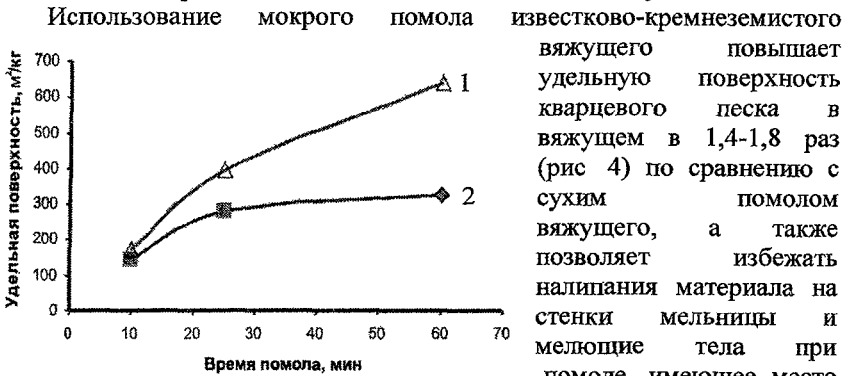


Рис. 4 Изменение удельной поверхности кварцевого песка при мокром помоле 1 — мокрый помол, 2 — сухой помол

Рассмотрена возможность увеличения интенсивности измельчения вяжущего мокрого помола, изменяя отношение массы мелющих тел к массе загружаемого материала. Мокрый помол позволяет получать вяжущее с удельной поверхностью кварцевого песка в вяжущем более $300 \text{ м}^2/\text{кг}$ без налипания материала на стенки мельницы и мелющие тела, что характерно для помола вяжущего сухого помола.

При мокром помолу увеличивается растворимость кварцевого песка и происходит его механохимическая активация (рис. 5-б) при длительности помола кварцевого песка с водой (более 15 мин) pH суспензии становится меньше pH водной суспензии трепела (штриховая линия на рис. 5-а).

Методами титрования и pH-метрии установлено изменение состава известково-кремнеземистой суспензии при совместном мокром помолу кварцевого песка и извести (Рис. 5-б). Разница в содержании активного CaO в полученной путем совместного мокрого помола извести и кварцевого песка, и суспензии, полученной путем смешения отдельно

размолотых в воде кварцевого песка и извести, составляет около 5%. Разница pH суспензий совместного и раздельного помола кварцевого песка и извести в воде достигает 1.

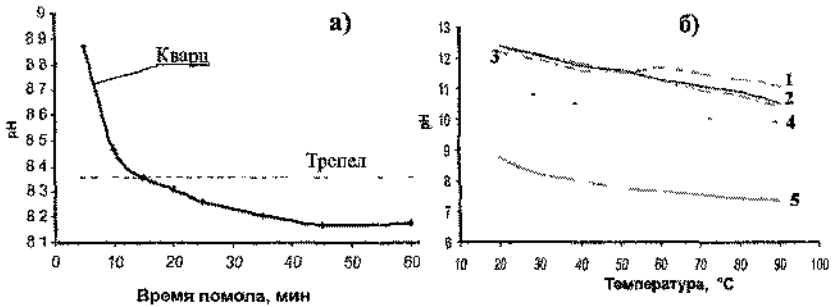


Рисунок 5 Зависимость pH суспензии от а) времени помола, б) температуры и состава 1 – известь с 3,67% медного купороса, 2 – известь, 3 – раздельный помол извести и кварцевого песка, 4 – совместный помол извести и кварцевого песка, 5 – кварцевый песок

Установлено также увеличение растворимости кремнеземистого компонента при мокром помоле, которая может превышать растворимость трепела, что, очевидно, связано с аморфизацией поверхности кварца при мокром помоле

Отработка технологических параметров производства прессованных автоклавных материалов с применением вяжущих мокрого помола

Определен оптимальный состав известково-кремнеземистого вяжущего мокрого помола, масс % молотый кварцевый песок – 10,59-30,51, известь негашеная – 22,00-36,99, водный раствор медного купороса (концентрация 1,80-8,09%) – 46,61-57,63, СБ-3 (сверх 100%) – 0,15-0,26 (табл 1) Оптимальные составы силикатных смесей на основе известково-кремнеземистых вяжущих, масс.% немолотый кварцевый песок, 70,28-84,00; известково-кремнеземистое вяжущее 16,00 – 29,72 (Табл 2)

Составы силикатных смесей и вяжущих подбирались с условием, чтобы вяжущее имели минимальную влажность и заданной текучесть более 3-х часов, а силикатные смеси при активности 3-7% не давали водоотделения при прессовании

Составы и свойства купоросных известково-кремнеземистых вяжущих

№ состава	Состав вяжущего, %			Концентрация медного купороса в р-ре, %	Время сохранения текучего состояния (час), при растекаемости ≥ 60 мм
	Известь негашеная	Песок кварцевый	Водный раствор медного купороса		
1	36,99	12,33	50,68	2,68	Более 3х часов
2	36,15	12,05	51,8	6,97	Более 3х часов
3	31,78	10,59	57,63	8,09	Более 3х часов
4	35,55	11,85	52,6	9,9	Нет текучести, <60 мм
5	25,68	25,68	48,64	1,95	Более 3х часов
6	27,97	27,97	44,06	2,35	Нет текучести, <60 мм
7	25,27	25,27	49,46	5,12	Более 3х часов
8	24,98	24,98	50,04	7,27	Более 3х часов
9	24,91	24,91	50,18	8,79	Нет текучести, <60 мм
10	22,88	30,51	46,61	1,80	215 мин
11	19,88	26,50	53,62	1,12	12 мин
12	22,56	30,07	47,37	4,77	Более 3х часов
13	22,00	29,32	48,68	6,64	Более 3х часов

Водный раствор медного купороса (1,80 – 8,09%)

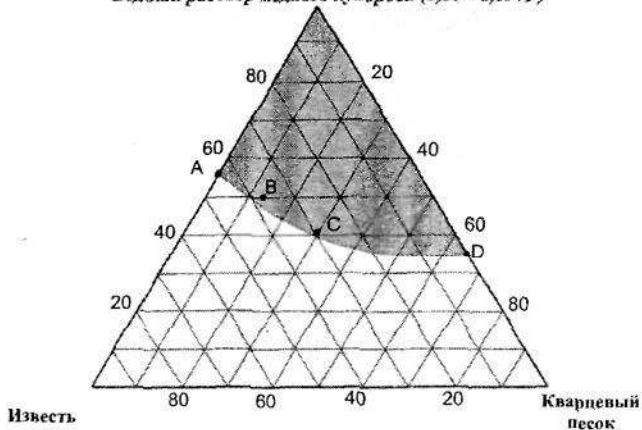


Рис. 6. Трехкомпонентная диаграмма текучести системы известково-кварцевый песок-водный р-р медного купороса

На рис 6 Линия ABCD отражает границу между составами вяжущих, имеющих заданную текучесть (≥ 60 мм по текучестемеру РХТУ им ДИ Менделеева)

Таблица 2

Составы и свойства силикатных смесей на основе купоросных известково-кремнеземистых вяжущих

№ состава силикатной смеси	Состав силикатной смеси, масс %		Количество вводимой с вяжущим воды в смесь, %	Водоотделение при прессовании
	Песок кварцевый немолотый	Известково-кремнеземистое вяжущее *		
1 1	83,96	16,04	7,90	Нет
1 2	75,82	24,18	11,90	Нет
1 3	70,66	29,34	14,47	Нет
2 1	84,00	16,00	7,71	Нет
2 2	75,78	24,22	11,67	Нет
2 3	70,65	29,35	14,14	Нет
3 1	82,25	17,75	9,40	Нет
3 2	73,44	26,56	14,07	Нет
5 1	78,08	21,92	10,45	Нет
5 2	70,67	29,33	13,99	Нет
5 3	67,84	32,16	15,34	Есть
7 1	77,90	22,1	10,37	Нет
7 2	70,47	29,53	13,85	Нет
8 1	77,66	22,34	10,37	Нет
8 2	70,28	29,72	13,79	Нет
10 1	80,07	19,93	9,12	Нет
10 2	71,56	28,44	13,02	Нет
10 3	67,69	32,31	14,79	Есть
12 1	79,75	20,25	9,13	Нет
12 2	71,33	28,67	12,93	Нет
13 1	79,68	20,32	9,23	Нет
13 2	70,95	29,05	13,20	Нет

Первое число в номере состава силикатной смеси в табл 2 соответствует номеру вяжущего по табл 1

Разработана экспресс-методика, позволяющая определить наличие в силикатной смеси непрогидратированного оксида кальция, поздняя гидратация которого, в случае недостаточной выдержки силикатной смеси, приводит к разрушению и браку изделий. Методика основана на снижении стабильности фаз новообразований на поверхности зерен оксида кальция, блокирующих гидратацию извести, введением в силикатную смесь 2,5% Na_2SiO_3 . После пропарки в течение 15 минут

при 100°C лабораторных образцов из смеси с добавкой Na_2SiO_3 , в случае неполной гидратации оксида кальция в силикатной смеси, образцы покрываются трещинами и набухают, что говорит о недостаточном времени выдержки силикатной смеси. Данная экспресс-методика позволит избежать брака изделий на производстве.

Установлено, что прочность при сжатии получаемых прессованных автоклавных материалов растет пропорционально повышению удельной поверхности кварцевого песка в вяжущем (рис 7-а). На рис 7-б приведена зависимость прочности при сжатии образцов на основе вяжущего мокрого помола от времени изотермической выдержки в автоклаве, анализ которой показывает возможность сокращения в два раза времени изотермической выдержки при производстве прессованных автоклавных материалов. Из представленных на рис.7-в данных следует, что при мокром помоле вяжущего уже при 0,45 МПа может быть достигнута прочность при сжатии, равная прочности при сжатии образцов на основе сухого вяжущего. Мокрый способ приготовления силикатных смесей имеет преимущество перед сухим, заключающееся в повышении прочности при сжатии изделий в 1,5-2 раза (рис 7).

Данными РФА и ДТА установлено, что прирост прочности образцов связан с лучшим усвоением извести и кварцевого песка в вяжущем мокрого помола по сравнению с образцами, приготовленными по сухому способу, в процессе гидротермальной обработки.

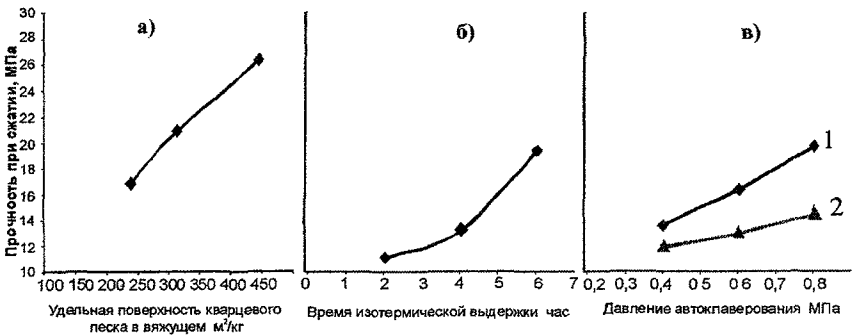


Рис 7 Зависимость прочности при сжатии а) от удельной поверхности кварцевого песка в вяжущем, б) от времени изотермической выдержки, в) от давления автоклавирования 1 – мокрый способ, 2 – сухой способ

Опытно-промышленные испытания на Белгородском комбинате строительных материалов ОАО “Стройматериалы” показали, что при практически равной прочности (22,5 МПа по сухому способу и 23 МПа

по мокрому способу), активность силикатной массы опытных образцов на 37% ниже (6,2% для заводской силикатной смеси, 3,9% для смеси, приготовленной по мокрому способу) и, следовательно, можно экономить указанное количество извести без потери качества продукции (табл 3) Использование мокрого помола компонентов вяжущего увеличивает прочность при сжатии изделий на 1% активности готовой силикатной смеси с 3,6, МПа (для сухого способа) до 5,9 МПа (для мокрого способа) (Табл 3)

Таблица 3

Характеристика испытываемых образцов

Вид кирпича	Силикатная масса		Вяжущее		Прочность на сжатие, кгс/см ² (МПа)	Прочность при сжатии на 1% активности, МПа
	Активность, %	Влажность, %	Способ помола	Тонкость помола песка в вяжущем, S, м ² /кг		
Заводской кирпич	6,2	6,5	Сухой	160	225 (22,5)	$\frac{22,5}{6,2} = 3,63$
Опытные образцы	3,9	6,5	Мокрый	470	230 (23)	$\frac{23,0}{3,9} = 5,9$
Опытные образцы	6,4	6,5	Мокрый	470	341,2 (34,12)	$\frac{34,12}{6,4} = 5,33$

ОБЩИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1 Созданы физико-химические основы мокрого способа производства прессованных известково-кремнеземистых автоклавных материалов, заключающиеся в следующем

- процесс гидратации извести в суспензии может быть описан формулой Ерофеева как уравнение второго порядка с одной промежуточной стадией образования слоя оксигидрата кальция на поверхности зерен в виде зародышей пластинчатой формы,

- рассчитана энергия активации процесса гидратации оксида кальция, величина которой, равная 37,7 кДж/моль, позволила установить значительную зависимость скорости гидратации от температуры и, в частности, объяснить парадокс более низкой скорости гидратации извести при помоле в суспензии, чем при гашении в виде рыхлой массы. большая теплоемкость и теплопроводность водной суспензии резко снижают температуру в сфере реакции и скорость гидратации; при

гашении в рыхлой дисперсной массе теплоотдача максимально затруднена, в сфере реакции создаются термосные условия, температура быстро растет и процесс гидратации приобретает автокаталитический характер,

- в процессе гидратации извести наблюдается четыре последовательно протекающих периода.

I период смачивания извести водой и быстрого роста температуры,

II индукционный период, в котором температура остается постоянной,

III период массовой гидратации и резкого подъема температуры,

IV период завершения гидратации с медленным плавным подъемом температуры,

- принята гипотеза, согласно которой в период смачивания водой на поверхности зерен извести образуется слой оксигидрата кальция предполагаемого состава $\text{CaO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, который препятствует последующей гидратации и является причиной индукционного периода. Рентгенофазовым анализом замороженных суспензий установлены главные дифракционные максимумы этой неизвестной фазы ($d, \text{Å}$ $d, \text{Å}$ · 4,02, 3,98, 3,80-3,75, 3,43, 2,72)

- установлено явление задержки гидратации и сохранения необходимой текучести известково-кремнеземистых суспензий до 5 часов в результате введения добавки медного купороса в количестве 0,94% от массы вяжущего, которая обусловлена образованием на поверхности зерен извести комплексных солей состава $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$, $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$, $\text{CaCu}_4(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}_6\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Дополнительное введение при помоле 0,18% суперпластификатора СБ-3 стабилизирует слой комплексных солей на поверхности зерен извести и позволяет продлить текучесть суспензии до 8 часов

2 Для мокрого помола и последующей обработки известково-песчаного вяжущего в виде суспензии, обладающей минимальной влажностью (44-50%) и заданной текучестью (55-60 мм по текучестемеру РХТУ им Д И Менделеева) необходима задержка гидратации извести до 8 часов, которая оказалась возможной в результате введения 0,94% медного купороса и 0,18% суперпластификатора СБ-3 от массы вяжущего, что позволило теоретически обосновать и экспериментально подтвердить более высокую эффективность мокрого способа производства прессованных автоклавных материалов

3 Установлена возможность повышения прочности прессованных автоклавных материалов на основе известково-кремнеземистого вяжущего в виде концентрированной суспензии и разработаны оптимальные составы известково-песчаного вяжущего и силикатных смесей Известково-кремнеземистое вяжущее мокрого помола, масс %

Кварцевый песок 10,59 – 30,51, Известь негашеная 22,00–36,99, 1,80 – 8,09% водный р-р медного купороса 46,61 – 57,63, СБ-3 (сверх 100%) 0,15 – 0,26, силикатная смесь на основе известково-кремнеземистого вяжущего мокрого помола, масс. % Немолотый кварцевый песок 70,28 – 84,00, Известково-кремнеземистое вяжущее 16,00 – 29,72

4 Разработана экспресс-методика, позволяющая за 20 мин определить содержание в силикатной смеси недрогидратированного оксида кальция, который приводит к неравномерному расширению и браку изделий

5 Мокрый помол известково-песчаного вяжущего в производстве прессованных автоклавных материалов обеспечивает, в сравнении с принятым сухим помолом, следующие преимущества

На стадии помола

- возрастает интенсивность измельчения кварцевого песка в 1,5-2,0 раза;
- растет аморфизация и растворимость кварцевого песка, которая уже через 15 мин помола превышает растворимость трепела,
- протекает механохимическое взаимодействие компонентов с усвоением до 5% оксида кальция.

На стадии автоклавирования

- снижение активности силикатной смеси с 6,2 до 3,9% без потери прочности изделий и уменьшение расхода извести на 37%,
- повышение прочности изделий на 1% активности исходной смеси с 3,6 МПа до 5,9 МПа, в результате без снижения прочности изделий (при М200) можно снизить активность исходной смеси с 6,2% до 3,9% и сократить расход извести на 37%, при активности смеси 6,5-7% возможно получение высокомарочного силикатного кирпича М350 и М400,
- снижение давления пара с 0,8 до 0,4 МПа и уменьшение расхода пара без снижения качества продукции,
- сокращение длительности изотермического цикла автоклавирования с 6 до 4 часов и увеличение выпуска продукции

6 Экономический эффект от применения мокрого способа приготовления прессованных автоклавных изделий составит

- за счет экономии извести может быть снижена себестоимость продукции на 256,28 руб (экономия 25,628 млн руб при выпуске 100 млн.шт кирпича) и повышению рентабельности производства с 12,55% до 17,80%,

- за счет повышения марки изделий с М200 до М350 общая прибыль от реализации продукции возрастает с 71967000 руб до 191742000 руб, а рентабельность производства увеличивается с 12,55% до 31,52%

Основное содержание диссертации представлено в работах:

- 1 Хомченко, Ю В Механоактивация материалов автоклавного твердения/Ю В Хомченко, В Д Барбанягрэ// Вестник БГТУ -2005 - №10.- С. 317-322
- 2 Хомченко, Ю В Механоактивация процессов твердения автоклавных материалов/Ю.В Хомченко //Композиционные строительные материалы. Теория и практика Сборник статей Международной научно-технической конференции – Пенза, 2005. С 231-233
- 3 Хомченко, Ю В Механоактивация известково-кремнеземистого вяжущего для материалов автоклавного твердения/Ю.В Хомченко, В Д Барбанягрэ//Сборник трудов Всероссийской научно-практической конференции "Строительное материаловедение-теория и практика", Москва, изд СИП РИА, 2006 С 153-154
- 4 Хомченко, Ю В Механоактивация известково-кремнеземистой суспензии для прессованных автоклавных материалов/Ю В Хомченко, В Д Барбанягрэ// Известия ОрелГТУ Строительство, транспорт.-2007 - №1/13 (529) -С 51-54.
- 5 Пат 2303013 Российская Федерация, МПК С04В 28/20, С04В 111/20 Известково-кремнеземистое вяжущее, способ приготовления известково-кремнеземистого вяжущего и способ приготовления силикатной смеси на основе известково-кремнеземистого вяжущего для прессованных изделий автоклавного твердения/ Барбанягрэ В Д, Хомченко Ю В, заявитель и патентообладатель БГТУ им. В Г Шухова -№ 2006128544/03, заявл 04 08 06, опубл 20 07 07

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Подписано в печать *09.10 07* Формат 60x84/16 Объем 1 п л
Тираж 100 Заказ № 150

Отпечатано в Белгородском государственном технологическом
университете им В Г Шухова
308012, г Белгород, ул Костюкова, 46