

Работа выполнена в Белгородском государственном технологическом университете им. В.Г. Шухова (БГТУ им. В.Г. Шухова)

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Барбангрэ Владимир Дмитриевич

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Рахимов Равиль Зуфарович

кандидат технических наук, доцент
Воронцов Виктор Михайлович

Ведущая организация – Воронежский государственный архитектурно-строительный университет

Защита диссертации состоится 10 декабря 2008 г в 15⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 212.014.01 при «Белгородском государственном технологическом университете им. В.Г. Шухова» по адресу: 308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46, ауд. 242.

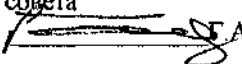
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГОУ ВПО БГТУ им. В.Г.Шухова.

Отзывы на автореферат направлять по адресу: 308012, г.Белгород, ул. Костюкова, 46, БГТУ им. В.Г.Шухова, отдел аспирантуры.

Факс: 8(4722)554161

Автореферат разослан «31» октября 2008 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

доктор технических наук, профессор  А. Смоляго

Актуальность работы. Развитие производства автоклавных материалов идет по пути получения эффективных изделий, обладающих высокой прочностью и долговечностью. В последние годы повышаются требования к прочности и теплопроводности силикатного кирпича, как одного из представителей стеновых материалов. Повышение эффективности автоклавных материалов может быть достигнуто модификацией вяжущего путем повышения его дисперсности и химической активности мокрым помолом. Однако на сегодняшний день отсутствует технология, позволяющая использовать преимущества мокрого помола для модификации вяжущего и увеличения дисперсности и химической активности вяжущего из-за недопустимо высокой влажности известково-кремнеземистого вяжущего мокрого помола, приводящей к водоотделению при прессовании сырца и браку изделий. Диссертация посвящена устранению этих ограничений для повышения эффективности прессованных автоклавных материалов.

Работа выполнялась в соответствии с тематическим планом госбюджетных НИР Федерального агентства по образованию РФ, проводимого по заданию Министерства образования РФ и финансируемого из средств федерального бюджета на 2004-2008 гг. № Ф.1.3.05

Цели и задачи работы. Повышение эффективности изделий и экономия энергоматериальных ресурсов при производстве прессованных автоклавных материалов на основе модификации вяжущего мокрым помолом.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- модификация известково-песчаного вяжущего мокрым помолом;
- изучение водопотребности модифицированного вяжущего мокрого помола с применением добавок;
- изучение свойств модифицированного вяжущего мокрого помола;
- отработка оптимальных составов модифицированных вяжущих мокрого помола и силикатных смесей на их основе;
- разработка технологических параметров и методов контроля производства прессованных автоклавных материалов с применением модифицированного вяжущего.

Научная новизна. Предложены принципы повышения эффективности прессованных автоклавных материалов и экономии энергоматериальных ресурсов за счет модификации известково-песчаного вяжущего мокрым помолом с добавками медного купороса и СБ-3.

Установлен основополагающий факт для модификации вяжущего мокрым помолом и снижения его водопотребности: максимальная подвижность при минимальной влажности модифицированного

вяжущего достигается только при задержке гидратации извести в результате образования и стабильного существования оксигидрата кальция на поверхности зерен оксида кальция.

Предложен эффективный способ модификации вяжущего с применением добавки медного купороса и СБ-3, позволяющий увеличить дисперсность и химическую активность модифицированного вяжущего и снизить водопотребность вяжущего с сохранением заданной текучести на технологически необходимый период в результате образования нерастворимых соединений гидроксокупратов на поверхности зерен оксида кальция.

Установлены закономерности формирования и основные физико-механические показатели изделий с применением модифицированного вяжущего, которые позволили обосновать возможность повышения эффективности автоклавных материалов с экономией энергоматериальных ресурсов при их производстве.

Научно-техническая новизна полученных результатов подтверждается патентами на изобретение (RU 2303013 C1, RU 2305666 C1).

Практическое значение работы. Разработан эффективный способ производства прессованных автоклавных материалов на основе модификации вяжущего мокрым помолом, позволяющий повысить марку получаемых изделий и экономить ресурсы в процессе их производства.

Установлены и запатентованы оптимальные составы модифицированных известкового и известково-кремнеземистого вяжущих и силикатных смесей на их основе в предлагаемом способе производства.

Обоснована возможность получения модифицированного 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 в модифицированом вяжущем с увеличением его удельной поверхности более чем в 2 раза (с 160 до 470 м²/кг);
- устраняется налипание материала на мелющие тела и стенки мельницы при помоле;
- появляется возможность практически неограниченно повышать дисперсность кварцевого песка увеличением времени помола вяжущего

и изменением соотношения массы мелющих тел к массе размалываемого материала.

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 повышена рентабельность 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% (расчетные данные по данным испытания партии силикатных кирпичей, в количестве 10 штук).

Внедрение результатов исследования: в производстве стеновых силикатных автоклавных изделий и конструкций; в учебном процессе при подготовке инженеров по специальностям 270106 (290600) – «Производство строительных материалов, изделий и конструкций» и 240304 (250800) – «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов».

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. В.Г. 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., в Вестнике БГТУ им. В.Г.Шухова «Строительство, архитектура», №2.-Белгород, 2008 г.

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 9 печатных работах, в том числе в 2 журналах по списку ВАК и 2 патента на изобретение.

Объем и структура диссертации. Диссертация изложена в пяти главах на 167 страницах, состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части в виде 4-х глав, основных выводов, списка использованной литературы, включающего 178 наименований, содержит 58 рисунков и 20 таблиц.

На защиту выносятся:

- результаты исследования влияния состава и добавок разжижителей на скорость гидратации, реологию и водопотребность модифицированного известкового и известково-кремнеземистого вяжущих;

- влияние условий гидратации извести и образования оксигидрата кальция на водопотребность и реологию модифицированного вяжущего;

- влияние введения медного купороса на реологию и водопотребность вяжущих мокрого помола;

- результаты изучения свойств модифицированного известково-кремнеземистого вяжущего низкой водопотребности при помоле и гидротермальной обработке;

- определение оптимальных составов модифицированных вяжущих и силикатных смесей на их основе;

- влияние основных технологических факторов на прочность получаемых на основе модифицированного вяжущего изделий;

- разработка технологии и методов контроля производства эффективных прессованных автоклавных изделий с использованием модифицированного вяжущего мокрого помола;

- результаты опытно-промышленных испытаний и оценка экономического эффекта от повышения марки и экономии извести при производстве автоклавных материалов на основе модификации вяжущего.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Повышение эффективности автоклавных материалов может быть достигнуто модификацией вяжущего с целью увеличения дисперсности и химической активности наиболее инертного компонента вяжущего – кварцевого песка. Растворимость кремнезема является лимитирующей стадией в образовании зародышей новообразований цементирующих соединений. Существует необходимость увеличения дисперсности и растворимости кварцевого песка с целью получения высокопрочных низкоосновных гидросиликатов кальция на ранних стадиях твердения

для получения эффективных автоклавных изделий и экономии энергоматериальных ресурсов при их производстве.

Для повышения эффективности автоклавных материалов модификацию вяжущего целесообразно производить мокрым помолом, т.к. мокрый помол является наиболее эффективным по выходу аморфного кремнезема.

Установлено, что вяжущее мокрого помола при заданной текучести имеет недопустимо высокую влажность (56-60%). Модификация известково-кремнеземистого вяжущего мокрым помолом требует снижения его водопотребности. Высокая водопотребность известково-кремнеземистых вяжущих мокрого помола главным образом связана с высокой водопотребностью извести, что объясняется диспергацией извести при ее гидратации, сопровождающееся загустеванием суспензии вяжущего. Таким образом, для применения мокрого помола с целью модификации и активации вяжущего необходимо снизить водопотребность и влажность модифицированного вяжущего мокрого помола. Для этого исследовались особенности гидратации извести в водных суспензиях, как одного из основных компонентов вяжущего, т.к. скорость гидратации извести оказывает определяющую роль на реологию вяжущего мокрого помола.

В современном уровне техники широко известны различные способы снижения влажности суспензий введением в состав пластификаторов и минеральных добавок, что дает теоретическую основу для поиска подходящей разжижающей и снижающей влажность добавки и модификации известково-кремнеземистого вяжущего мокрого помола при получении на его основе эффективных прессованных автоклавных материалов с повышенными эксплуатационными свойствами.

Для снижения водопотребности и влажности модифицированного вяжущего на длительный срок изучено влияние различных по составу минеральных и органических соединений на растекаемость вяжущего: 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). Разжижение суспензии вяжущего 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 нагревалась и загустевала, что свидетельствовало о поздней гидратации извести.

В результате исследований также были обнаружены аномалии гидратации извести в разбавленных известковых суспензиях без введения добавок. 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 гидратирующейся 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.

Установлен основополагающий для снижения водопотребности и модификации вяжущего факт: необходимую текучесть при минимальной влажности можно обеспечить, затормозив гидратацию извести. Это стало основной задачей работы для снижения водопотребности вяжущего мокрого помола и разработки способа приготовления более эффективного и химически активного вяжущего и силикатной смеси на его основе.

Установлено, что после помола суспензии в течение 10 мин известь прогидратировала только на 60%. Наличие в суспензии после 10-ти минутного помола негидратированного оксида кальция установлено рентгенофазовым анализом. Исследования показали, что при гидратации извести в суспензии наблюдаются следующие особенности в виде последовательных четырех периодов (рис.1):

I - начальный период быстрого повышения температуры в течение 30

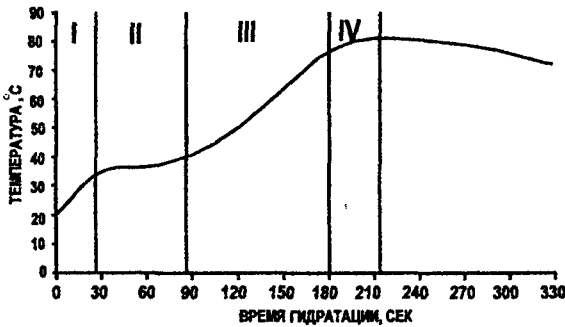


Рис. 1. Зависимость температуры гашения извести в стандартных условиях при В/И=2,0

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

и массовой гидратации извести; IV — заключительный период плавного медленного 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

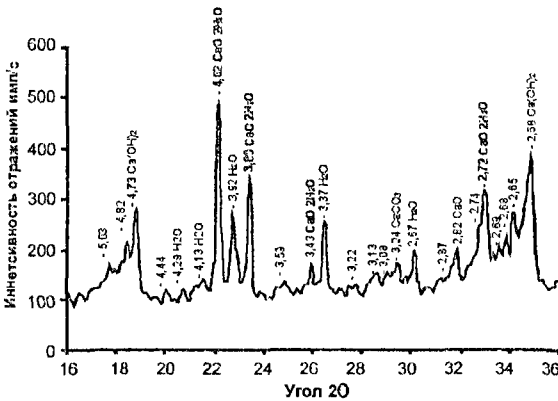


Рис. 2. Дифрактограмма быстроохлажденной суспензии извести при $V/I=0,88$

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

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

Установлено, что при снижении V/I с 2,0 до 1,0 заметно снизилась интенсивность отражений льда и возросла интенсивность отражений новой фазы. 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). 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: $E=R(\ln(k_1/k_2))/(1/T_1-1/T_2)$, где: E – энергия активации, кДж/моль; R – универсальная газовая постоянная; k_1, k_2 – константы скорости реакции при температурах T_1 и T_2 . Энергия активации процесса гидратации извести в разбавленной суспензии ($V/I = 50-100$) близка к таковой в стандартных условиях ($V/I = 2,0$), и ее

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.

Установлено, что при замене медного купороса на сульфат магния,

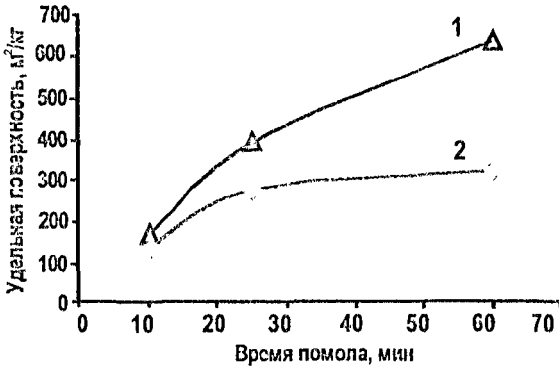


Рис. 4. Изменение удельной поверхности кварцевого песка при помоле: 1 – модифицированное вяжущее; 2 – вяжущее сухого помола

При помоле модифицированного известково-кремнеземистого вяжущего повышается удельная поверхность кварцевого песка в вяжущем в 1,4-2 раза (рис. 4) по сравнению вяжущим сухого помола. Модифицированное вяжущее позволяет избежать налипания материала

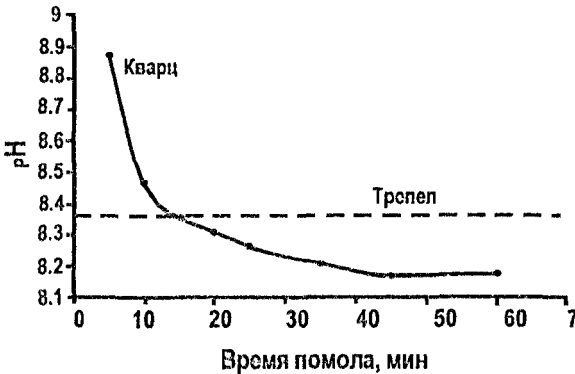


Рис. 5. Зависимость pH кремнеземистой суспензии от времени помолы

регулировать процесс измельчения компонентов вяжущего, изменяя время помолы.

цинка или железа также образуется двухводный гипс, однако задержка гидратации извести не происходит или сокращается лишь до 20-30 минут. Таким образом, задержка гидратации извести не может быть достигнута заменой медного купороса на аналоги.

на стенки мельницы и мелющие тела при помоле, имеющего место в случае помола сухого вяжущего после достижения удельной поверхности кварцевого песка в вяжущем выше 300 м²/кг. Мокрый помол вяжущего также позволяет более гибко

Увеличение интенсивности измельчения модифицированного вяжущего достигается также изменением отношения массы мелющих тел к массе загружаемого материала. Мокрый помол позволяет получать более эффективное 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 сухого помола вяжущего.

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

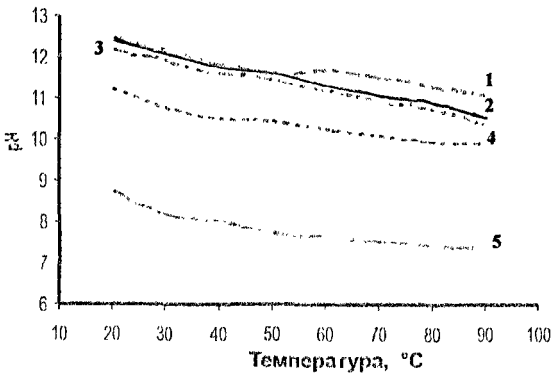


Рис. 6. Зависимость pH суспензии от температуры и состава: 1 — известь с 3,67% медного купороса; 2 — известь; 3 — раздельный помол извести и кварцевого песка; 4 — совместный помол извести и кварцевого песка; 5 — кварцевый песок

При мокром помоле увеличивается растворимость кварцевого песка и происходит его механохимическая активация (рис. 5): при длительном помоле кварцевого песка с водой (более 15 мин) pH суспензии становится меньше pH водной суспензии трепела (штриховая линия на рис. 5).

Методами титрования и рН-метрии установлено изменение состава известково-кремнеземистой суспензии при совместном мокром помоле кварцевого песка и извести (Рис. 6). Разница в содержании активного CaO в полученной путем совместного мокрого помола извести и кварцевого песка, и суспензии, полученной путем смешения раздельно 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, что свидетельствует о механохимическом взаимодействии компонентов.

Были определены оптимальные и допустимые составы модифицированного вяжущего. На рис. 7 Линия ABCD отражает границу

между составами вяжущих, имеющих заданную текучесть (≥ 60 мм по текучестемеру РХТУ им. Д.И. Менделеева). Оптимальные составы прилегают к пунктирной линии на рис. 7 и имеют минимальную влажность.

Водный р-р медного купороса 1,80-8,09%

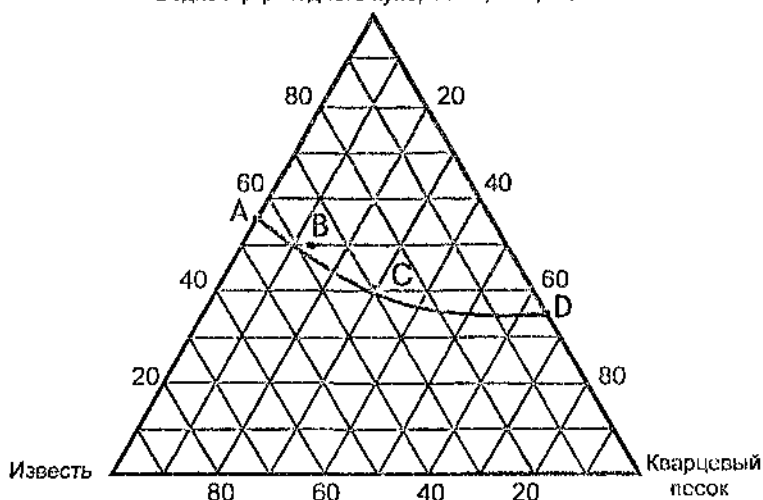


Рис. 7. Трехкомпонентная диаграмма текучести системы известь-кварцевый песок-водный р-р медного купороса

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 (концентрации 1,80-8,09%) — 46,61-57,63; СБ-3 (сверх 100%) — 0,15-0,26 (табл. 1).

Таблица 1

Составы и свойства модифицированных 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

Оптимальные составы силикатных смесей на основе модифицированных известково-кремнеземистых вяжущих, масс. %: немолотый кварцевый песок: 70,28-84,00; известково-кремнеземистое вяжущее 16,00 – 29,72 (Табл. 2).

Таблица 2

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

№ состава силикат- ной смеси	Состав силикатной смеси, масс. %		Количество вводимой с вяжущим воды в смесь, %	Водоотде- ление 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.

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

Установлено, что прочность при сжатии получаемых прессованных автоклавных материалов растет пропорционально увеличению удельной поверхности кварцевого песка в модифицированном вяжущем (рис. 8-а).

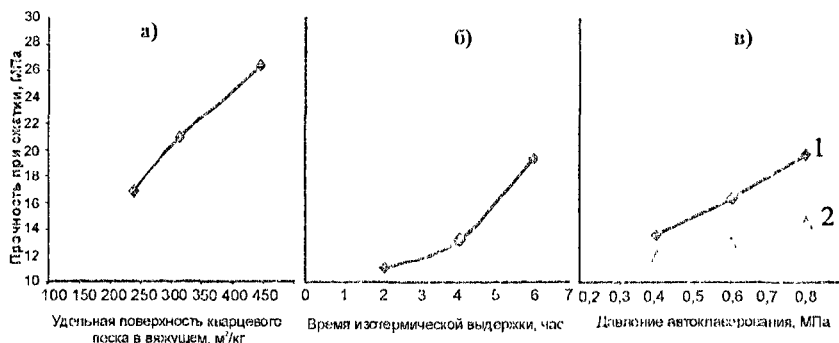


Рис. 8. Зависимость прочности при сжатии а) от удельной поверхности кварцевого песка в вяжущем; б) от времени изотермической выдержки; в) от давления автоклавирования: 1 – модифицированное вяжущее; 2 – вяжущее сухого помола.

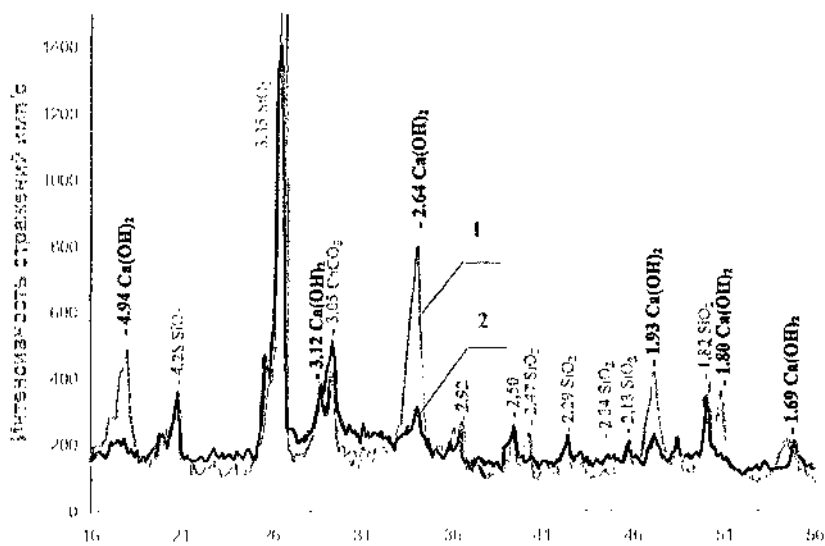
На рис. 8-б приведена зависимость прочности при сжатии образцов на основе модифицированного вяжущего мокрого помола от времени изотермической выдержки в автоклаве, анализ которой показывает возможность сокращения в два раза времени изотермической выдержки при производстве прессованных автоклавных материалов.

Из представленных на рис.8-в данных следует, что при использовании модифицированного вяжущего уже при 0,45 МПа давления автоклавирования может быть достигнута прочность при сжатии, равная прочности при сжатии образцов на основе сухого вяжущего.

Применение модифицированного вяжущего для приготовления силикатных смесей имеет преимущество перед принятым вяжущим

сухого помола, заключающееся в повышении прочности при сжатии изделий в 1,5-2 раза (рис. 8).

Более полное усвоение извести и кварцевого песка в процессе гидротермальной обработки в модифицированном вяжущем мокрого помола по сравнению с вяжущим сухого помола, подтверждается данными РФА (рис. 9) и дериватографического анализа (рис. 10).



Угол 2θ

Рис. 9. Дифрактограмма известково-кремнеземистых вяжущих после гидротермальной обработки: 1- сухого помола; 2- мокрого помола

В модифицированном известково-кремнеземистым вяжущем мокрого помола после гидротермальной обработки существенно снижается интенсивность отражений гидроксида кальция ($d, \text{Å}$: 2,63; 4,90; 1,93; 1,80; 3,11; 1,69). Также происходит увеличение фона, что говорит об увеличении количества полуморфных фаз, относящихся (для данной системы) к плохо закристаллизованным фазам гидросиликатов кальция.

На рис.10 приведены дериватограммы модифицированного вяжущего и вяжущего сухого помола после гидротермальной обработки, которые свидетельствуют о более полном взаимодействии извести и кварцевого песка в модифицированном вяжущем.

Из рис. 10 следует, что количество гидроксида кальция в вяжущем мокрого помола значительно меньше, чем в вяжущем сухого помола,

что свидетельствует о лучшем связывании гидроксида кальция в процессе гидротермальной обработки вяжущего мокрого помола.

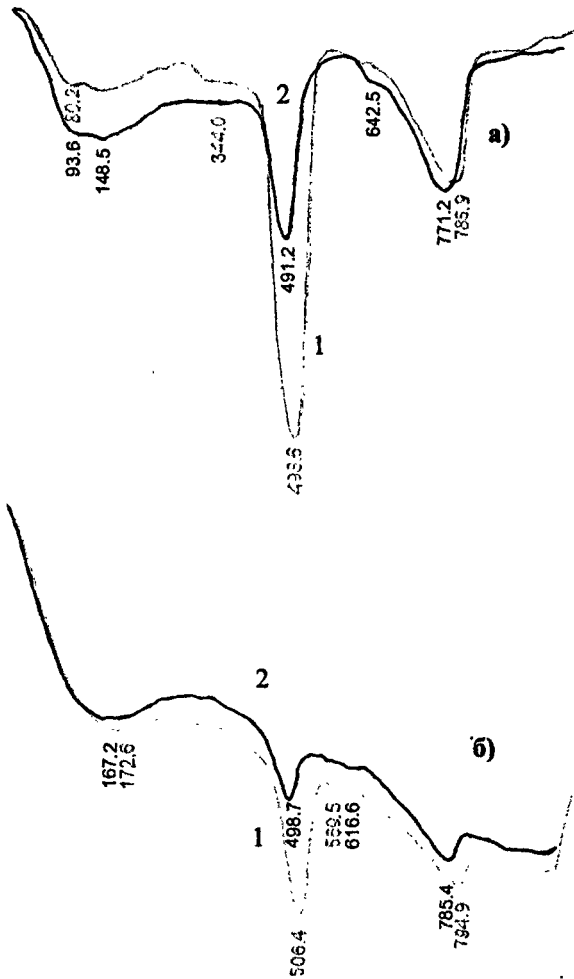


Рис. 10. Дериватограмма известково-кремнеземистых вяжущих (1 - сухого помола; 2 - мокрого помола) после гидротермальной обработки: а - DTG; б - DTA;

оксида кальция.

Данные дериватографического анализа подтверждают данные, полученные при рентгенофазовом анализе вяжущих после гидротермальной обработки и свидетельствуют о более высокой

Эффекты снижения массы в интервале температур 100-200°C соответствуют обезвоживанию геля SiO_2 , что свидетельствует о большей обводненности новообразований, таких как гель SiO_2 и гидросиликаты кальция, в вяжущем мокрого помола по сравнению с вяжущим сухого помола. В модифицированном вяжущем усвоилось на 11,8% больше гидроксида кальция, чем в вяжущем сухого помола, о чем свидетельствует основной пик на кривых DTA и DTG (498-506°C), который соответствует эндотермической реакции разложения гидро-

активности модифицированного вяжущего по сравнению с вяжущим сухого помола, что в дальнейшем определяет более высокую прочность получаемых автоклавных изделий и экономии энергоматериальных ресурсов при их производстве.

Эффективность применения модифицированного вяжущего мокрого помола доказана опытно-промышленными испытаниями на Белгородском комбинате строительных материалов ОАО "Стройматериалы" (табл. 3). При 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. Применение модифицированного вяжущего мокрого помола 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).

Таблица 3

Характеристика испытуемых образцов

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

Модификация вяжущего мокрым помолом позволяет увеличить тонкость кварцевого песка в вяжущем с 160 до 470 м²/кг, что приводит к более полному усвоению исходных компонентов вяжущего в процессе гидротермальной обработки с образованием большего количества цементирующих гидросиликатов кальция, что и определяет высокую эффективность материалов на основе модифицированного вяжущего.

ВЫВОДЫ

1. Предложены принципы повышения эффективности прессованных автоклавных материалов и экономии энергоматериальных ресурсов за счет модификации известково-кремнеземистого вяжущего с применением мокрого помола;

2. Установлены закономерности модификации свойств вяжущего за счет регулирования особенностей гидратации извести в концентрированных суспензиях, составляющие основу предполагаемого мокрого способа производства прессованных автоклавных материалов:

- максимальная подвижность при минимальной влажности модифицированного вяжущего мокрого помола достижима только при задержке гидратации извести на время стабильного существования оксигидрата кальция на поверхности зерен оксида кальция и зависит от водо-известкового отношения и температуры в сфере реакции;

- предложен эффективный способ модификации вяжущего с применением добавки медного купороса и СБ-3, позволяющий увеличить дисперсность и химическую активность вяжущего и снизить водопотребность вяжущего с сохранением заданной текучести на технологически необходимый период в результате образования нерастворимых соединений гидроксокупратов на поверхности зерен оксида кальция;

- на основе установленных закономерностей гидратации извести разработано модифицированное известково-песчаное вяжущее для прессованных автоклавных материалов в виде концентрированной суспензии, обладающей минимальной влажностью (44-50%) и заданной текучестью (55-60 мм по текучестемеру РХТУ им. Д.И.Менделеева) в течение технологически необходимых 5-8 часов, которое имеет состав: масс. %: молотый кварцевый песок – 10,59-30,51; известь негашеная – 22,00-36,99; водный раствор медного купороса (концентрации 1,80-8,09%) – 46,61-57,63; СБ-3 (сверх 100%) – 0,15-0,26.

3. Установлены основные физико-механические показатели изделий с применением модифицированного вяжущего, которые позволяют обосновать возможность повышения эффективности автоклавных материалов с экономией энергоматериальных ресурсов при их производстве:

- возрастает интенсивность измельчения кварцевого песка в 1,5-2,0 раза;

- увеличивается растворимость кварцевого песка, которая уже через 15 мин помола превышает растворимость трепела;

- протекает механохимическое взаимодействие компонентов с усвоением до 5% оксида кальция.

4. Разработана силикатная смесь на основе модифицированного мокрым помолом купоросного известково-песчаного вяжущего состава, масс. %: немолотый кварцевый песок; 70,28-84,00; известково-кремнеземистое вяжущее 16,00 – 29,72, обеспечивающая следующие преимущества при автоклавировании:

- 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.

5. 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 повышена рентабельность 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%.

**СПИСОК НАУЧНЫХ ТРУДОВ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО
ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

1. 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.
2. Хомченко, Ю.В. Интенсификация производства и улучшение качества прессованных автоклавных материалов на основе вяжущего мокрого помола/Ю.В. Хомченко, В.Д. Барбанягрэ// Вестник БГТУ. Науч.-теор. журнал.-Белгород: изд-во БГТУ, 2008-№2 – С.7-10.
3. Хомченко, Ю.В. Механоактивация материалов автоклавного твердения/Ю.В. Хомченко, В.Д. Барбанягрэ// Вестник БГТУ. Науч.-теор. журнал -Белгород: изд-во БГТУ, 2005.-№10.- С. 317-322.
4. 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.
5. 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".- М.: изд-во СИП РИА, 2006. -С.153-154.
6. 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, Бюл.№ 20 (Пч).-12 с.
7. Пат. 2305666 Российская Федерация, МПК С04В 28/20, С04В 111/20. Известковое вяжущее, способ приготовления известкового вяжущего и способ приготовления силикатной смеси на основе известкового вяжущего для прессованных изделий автоклавного твердения/ Барбанягрэ В.Д., Хомченко Ю.В.; заявитель и патентообладатель БГТУ им. В.Г.Шухова.-№ 2006128549/03; заявл. 04.08.06; опубл. 10.09.07, Бюл. № 25 (Пч).- 9 с.

8. Барбанягрэ В.Д. Аномалии гидратации извести в разбавленной суспензии/В.Д. Барбанягрэ, Ю.В. Хомченко// Научные исследования, наносистемы и ресурсосберегающие технологии в стройиндустрии: Сб. докл. Междунар. науч.-практич. конф. – Белгород: изд-во БГТУ, 2007.-Ч.2.-С.6-15.
9. Хомченко, Ю.В. Аномалии гидратации извести при мокром помолё-основа нового способа производства автоклавных материалов/ Ю.В. Хомченко, В.Д. Барбанягрэ// Научные исследования, наносистемы и ресурсосберегающие технологии в стройиндустрии: Сб. докл. Междунар. науч.-практич. конф. – Белгород: изд-во БГТУ, 2007.-Ч.2.-С.295-300.

ХОМЧЕНКО Юрий Викторович

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Специальность 05.23.05 – «Строительные материалы и изделия»

Подписано в печать **30.10.08** Формат 60x84/16 Объем 1 п.л.
Тираж 100 Заказ № 478

Отпечатано в типографии БГТУ им. В.Г. Шухова
308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46.