

УДК 666.965

В. И. ВИННИЧЕНКО, д-р техн. наук, профессор кафедры механизации строительных процессов

Н. Ю. ЖУКОВА, аспирантка кафедры физико-химической механики и технологии строительных конструкций, изделий и материалов

Харьковский государственный технологический университет строительства и архитектуры, г. Харьков

АНАЛИЗ СОВРЕМЕННЫХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О СПОСОБАХ УСКОРЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ИЗВЕСТКОВО-КРЕМНЕЗЕМИСТЫХ СМЕСЯХ

В статье представлен анализ возможного воздействия на протекание химических реакций в известково-кремнеземистых смесях: рассмотрены пути интенсификации образования гидросиликатов кальция, теории образования соединений, определяющие прочность силикатных изделий.

У статті представлений аналіз можливого впливу на протікання хімічних реакцій в вапняно-кремнеземистих сумішах: розглянуто шляхи інтенсифікації отримання гідросилікатів кальцію, теорії утворення сполук, що визначають міцність силікатних виробів.

Введение

В нынешних жестких рыночных условиях все большую актуальность при производстве строительных материалов приобретает экономия энергоресурсов, как наибольшая статья в себестоимости готовой продукции. Применяемые технологии включают гидротермальную обработку изделий для обеспечения протекания реакций образования гидросиликатов кальция. Гидротермальная обработка в автоклаве является энергозатратной стадией технологии силикатного кирпича. Но существуют также мнения о возможности твердения известково-песчаного сырца без запаривания в автоклаве, что является интересным в области производства силикатного кирпича. Для выбора оптимального направления проведения научных исследований проанализируем известные способы ускорения химических реакций в известково-кремнеземистых смесях.

Силикатные изделия производят из самого распространенного на Земле материала – диоксида кремния (песка, трепела и др. разновидностей) с добавлением небольших количеств извести и воды.

В процессе современного производства силикатного кирпича из смеси песка и извести с водой формируются изделия, которые в дальнейшем подвергаются тепловой обработке в автоклаве [1]. Под воздействием температуры в среде насыщенного водяного пара между компонентами смеси протекают физико-химические процессы, в результате которых образуются гидросиликаты кальция. Именно гидросиликаты кальция определяют прочность силикатного кирпича.

Известково-силикатные смеси известны с глубокой древности: так при исследовании пирамиды Сахуре – построена 4600 назад – обнаружено, что при ее строительстве использован известково-кремнеземистый раствор [1]. Но набирание прочности такими смесями в изделиях происходит очень медленно. Для ускорения процесса в 1880 году немецкий профессор Михаэлис впервые использовал гидротермальную обработку. Он поместил известково-кремнеземистую смесь в автоклав с давлением водяного пара 8 атм. и выдерживал ее там в течение 8 часов. При открытии автоклава он констатировал чудо – непрочная сырьевая смесь превратилась в настоящий камень, первый искусственный камень, непосредственно изготовленный из извести и песка [2].

Основная часть

Существуют несколько теорий, объясняющих процесс образования новых соединений, определяющих прочность силикатных изделий. Самое большое распространение получили две из них.

Кристаллизационная – растворение в воде исходных компонентов известково – кремнеземистых смесей, образование раствора, содержащего ионы кальция и ионы кремниевых кислот. Между растворенными частицами протекают реакции в водном растворе с образованием тех или иных гидросиликатов кальция в виде геля. Вследствие их низкой растворимости раствор по отношению к ним всегда оказывается пересыщенным, поэтому новообразованные гидросиликаты выкристаллизовываются из раствора.

По мнению М. И. Зейфмана [1], Михаэлиса, Ле Шателье, Ю. М. Бутта и А. Н. Рашкевича [3] такая теория более логично объясняет механизм и кинетику процесса.

Твердофазовая – предполагает, что взаимодействие между известью и кварцем протекает в твердой фазе, при этом молекулы извести и кремнезема взаимно диффундируют друг в друга, т. к. окружены молекулами воды, обладающими значительной полярностью [2]. Однако в реальных условиях, по мнению Ю. М. Бутта и А. Н. Рашкевича [3], А. В. Волженского [4], взаимодействие вяжущего с водой может протекать одновременно с присоединением воды к твердой фазе (твердофазовое взаимодействие) и с растворением вяжущего в воде с последующей кристаллизацией новообразований (кристаллизационная теория).

Существует значительное количество экспериментальных данных, подтверждающих ту или иную точку зрения на механизм образования гидросиликатов при твердении силикатного кирпича. Хотя Ю. М. Бутт и А. Н. Рашкевич пришли к выводу, что пока решающих подтверждений в пользу той или иной теории пока еще нет [3].

По мнению М. М. Сычева [7], реакции, протекающие при синтезе гидросиликатов кальция в известково – кремнеземистых смесях – это поверхностные реакции. Химические реакции, которые осуществляются на поверхности, можно интенсифицировать (ускорить) несколькими способами. Наиболее распространенными способами являются три:

- тепловое воздействие [3, 5, 6];
- механическое воздействие [3, 6];
- химическое с помощью добавок.

Тепловое воздействие путем повышения температуры проведения химических процессов в настоящее время широко распространено и осуществляется в различных тепловых агрегатах. При производстве силикатного кирпича в технологической линии для этой цели применяются энергоемкие и металлоемкие машины – автоклавы.

В последние годы гидротермальный синтез силикатного кирпича становится нерентабельным по причине высокой энергоемкости автоклавной тепловой обработки. Это означает, что необходимо искать другие способы ускорения реакций новообразований в технологии силикатного кирпича.

Механическая активация смеси для производства силикатного кирпича наибольшее развитие получила в работах Й. Хинта [2]. В 1940–1950 г.г. им было обнаружено, что сырьевые материалы, измельченные в разных мельницах до одинаковой удельной поверхности (по Блейну), обладают разными физико-химическими и технологическими свойствами. Это открытие привело к разработке технологии изготовления нового известково-песчаного искусственного камня – силикальцита и к созданию дезинтегратора-активатора. Вещества в нем активируются с помощью механической энергии. Механическая обработка компонентов оказывает значительное влияние на характер и ход химических реакций, в результате во многих случаях продукты реакций значительно отличаются от тех же продуктов, полученных при традиционном ходе реакций. Причем, при механической обработке химические реакции наиболее интенсивно протекают непосредственно в период механической обработки с постепенным затуханием после ее снятия. Указанное

обстоятельство определяет особый интерес к исследованию энергетического состояния минеральных веществ сразу после прекращения механического воздействия.

Физическая сущность процесса механической активации не имеет четкого определения и выражается совокупностью физико-химических изменений, связанных с накоплением поверхностной и внутренней энергии, т. е. вещество приобретает избыточную энергию [3,6]. Изменения, происходящие при этом с минеральными веществами, сопровождаются переходом в состояние, характеризующееся более высокой энтальпией [7]. Так, переход кварц – аморфный кремнезем сопровождается повышением энтальпии в 2,5 ккал/моль [3]. Накопленная при механической активации вещества энергия проявляется в повышении химической активности в последующих процессах переработки [8, 9, 10].

По разному ведут себя механически активированные материалы при мокром и сухом помоле [11, 12, 13]. По отношению к кварцу вода является одним из самых активных веществ. Увлажнение активируемой смеси даже в малых дозах оказывает заметное влияние на интенсивность диспергирования. По данным [12] добавка воды порядка 0,04 % при измельчении кварца до удельной поверхности 15 м²/г увеличивает скорость измельчения примерно в 2,5 раза.

Наилучшим образом обобщил и представил активацию упрощенно в виде последовательных ступеней, имеющих причинно-следственные связи, С. И. Ружинский [14]. Свое видение процесса активации при измельчении автор показал в виде своеобразной многоступенчатой лестницы, в которой «следствие первопричины, в свою очередь, становится причиной очередного следствия» (табл.1).

Таблица 1

Причина	Следствие
Механические воздействия на твердые упругие хрупкие вещества при ударе, трении и периодических нагрузках, не превышающих, однако, предела прочности	Формирование зон остаточных напряжений, аккумулирующих энергию в виде “нарушений в строении, подобного нарушениям, вызываемым тепловыми колебаниями”
Разрядка энергии зон остаточных напряжений	Образование новой поверхности, сопровождающееся: а) излучением энергии в виде звуковых, световых и электромагнитных волн; б) аккумуляцией энергии в поверхностном слое
Одновременно: 1. Увеличение свободной поверхности и аккумуляция энергии в поверхностном слое и в зонах остаточного напряжения. 2. Разрядка энергии зон остаточных напряжений и поверхностной энергии.	Возможные механохимические превращения на физико-химическом уровне еще непосредственно на стадии измельчения: а) переход в новую модификацию б) аморфизация в) гидратация/дегидратация г) синтез, диссоциация д) разложение и деструкция ж) твердофазные реакции з) ионное замещение е) структурные изменения кристаллической решетки

Изменение физического состояния и химических свойств веществ в результате измельчения	<p>Возможные механохимические превращения на физико-химическом уровне уже после измельчения (эффекты следствия):</p> <ul style="list-style-type: none"> а) изменение теплоты смачивания б) изменение растворимости в) изменение сорбционных характеристик г) изменение энтальпии веществ после активации <ul style="list-style-type: none"> – изменение энергетического потенциала; – облегчения реакций дегидроксилирования; – изменение кинетического фактора хим. реакций, их направленности и энергетического барьера; – ускорение окислительно-восстановительных реакций; – изменение сорбционной и каталитической способности; – каталитическое воздействие на реакции диспропорционирования
---	--

В ходе хранения активированного вещества энергия, аккумулярованная в зоне остаточных напряжений, диссипирует со временем вследствие протекания в материале ряда вторичных релаксационных процессов. При этом напряжения в материале релаксируют, свободные радикалы и ионизированные частицы рекомбинируют, дислокации аннигилируют или выходят на поверхность. Процесс диссипации энергии начинается сразу в момент активации и продолжает протекать в материале и после прекращения механической обработки материала, то есть после выхода полученного порошка из рабочей камеры измельчителя-активатора. Причем скорость релаксационных процессов зависит не только от свойств материала, но и от условий хранения (температура, влажность, давление, химический состав среды хранения и т. п.). С течением времени энергия, накопленная в материале за счет механической активации, диссипирует рано или поздно, и материал возвращается к своему первоначальному состоянию. Весь вопрос только в том, как скоро это произойдет.

Отдельного внимания заслуживает обнаружение эффекта аномально высокой текучести водных растворов неорганических веществ. Н. И. Редькина и Г. С. Ходаков [15], изучая фильтрационные свойства пористых слоев измельченного кварца, экспериментально доказали проявление эффекта увеличения более чем в два раза водопроницаемости образцов, спрессованных из измельченного кварца, с уменьшением скорости фильтрации воды. При минимальной скорости фильтрации в воде успевало раствориться максимальное количество кремнезема, а при большой скорости – минимальное. При использовании не измельченного кварцевого песка водопроницаемость не зависит от скорости (для потоков с малыми значениями чисел Рейнольдса). Обоснование эффекта сверхтекучести (термин введен Н. И. Редькиной и Г. С. Ходаковым [15]) водного раствора авторы связали с изменением вязкости слоя водных растворов, прилегающего к поверхности механоактивированных поровых капилляров. Известно, что в процессе измельчения, поверхностные слои кварцевых частиц интенсивно излучают электроны [15]. Поверхности измельченных частиц кварца устойчиво заряжаются положительным зарядом, напряженность поля оценивается в тысячи вольт на сантиметр. Вблизи поверхности положительно заряженных частиц, составляющих поровые капилляры, образуется слой с избыточным содержанием отрицательных ионов – диффузный слой. Большая концентрация ионов одного знака, обусловленная сильным электрическим полем поверхности частиц, приводит к отталкиванию находящихся в диффузном слое «поверхностей течения», ослабляет или экранирует взаимодействие молекул воды. Это способствует уменьшению ее вязкости в диффузном слое и эффекту сверхтекучести в

поровых капиллярах с заряженными стенками. В капилляре, внутренняя поверхность которого заряжена положительно, ионы кремниевой кислоты и воды перераспределены так, что отрицательные ионы сосредотачиваются в области, прилегающей к его поверхности, положительные – ближе к оси. Отталкивание ионов одного знака частично нивелирует силы молекулярного взаимодействия, и в результате этого в слоях, ближних к оси, с преобладающим содержанием одинаково заряженных ионов, вязкость становится меньше и увеличивается скольжение в слое. У внутренней поверхности капилляра притяжение к ней ионов с противоположным знаком усиливает межмолекулярное взаимодействие, что значительно повышает вязкость раствора [24].

Значения электрической проводимости таких водных растворов на несколько порядков превышали проводимость чистой воды [24].

Интересны результаты исследований влияния кремнезема, который является компонентом доменных гранулированных шлаков, на прочностные показатели бетона (цемента) [16]. Детальные исследования, которые провели W. Wassing, V. Tigges в институте цементной промышленности (Research Institute of the Cement Industry), показали важность свободного гидрогеля кремнезема в формировании прочности шлакового цемента в ранние сроки твердения. Слои гидрогеля кремнезема образуют своеобразный барьер для диффузии продуктов гидратации и ограничивают образование гидросиликатов кальция из гидроксида кальция и кремнезема. Фазы гидроксида кальция находятся в контакте с гидрогелем кремнезема, но не образуют гидросиликатов кальция.

По мнению авторов, каемки богатого кремнеземом геля являются причиной пониженной прочности шлаковых цементов в ранние сроки. Соответственно, прочность шлаковых цементов в ранние сроки твердения увеличивается со способностью шлаков исключать образование этих каемок кремнегеля. Со временем пластичность гидрогелей кремнезема снижается вследствие их химических превращений или в результате высыхания. Это является причиной увеличения механической прочности затвердевшего цементного камня на более поздних стадиях. Таким образом, авторами [16] сделан очень важный вывод о том, что образовавшиеся каемки (пленки) богатого кремнеземом геля, снижают показатели прочности шлакового цемента в ранние сроки твердения, но способствуют повышению прочности в поздние сроки.

Благодаря исследованиям отечественных и зарубежных ученых Афанасьева Н.Ф., Батракова В. Г., Маркова Т. Е., Новицкого Ю. Л., Петровой Т. М., Саницкого М. А., Соболя Х. С., Сопова В. П., Ратинова В. Б., Розенберга Т. И., Рамачандран В. С., Ушерова-Маршака А. В., Целуйко М. К., Циак М. и др., внесен значительный вклад в направлении химического ускорения процесса твердения цементных бетонов при помощи добавок [17–22].

Введение в смесь различных активных тонкодисперсных добавок и растворов электролитов позволяет сократить время и уменьшить температуру гидротермальной обработки силикатных изделий [23].

По влиянию на процессы образования гидросиликатов кальция твердые добавки делятся на несколько групп: в одну из них входят добавки, не способные к самостоятельному твердению (например, кремнеземистые отходы), в другую – способные к самостоятельному твердению (отвалы и гранулированные доменные шлаки, золы, и др.). Среди промышленных отходов шлаки занимают одно из первых мест, уступая по объему лишь отходам горнодобывающей промышленности. Шлаки могут частично или полностью заменять известь, являющуюся наиболее дорогим компонентом (до 40 % стоимости) сырьевой смеси для производства силикатного кирпича. Для возбуждения вяжущих свойств кислых и основных шлаков добавляют так называемые возбудители твердения – некоторые щелочи и сульфаты, кроме того, активность шлаков увеличивают при помощи помола и автоклавной обработки. Запаривание шлаковых смесей с песком более эффективно, чем без песка, так как составляющие шлака взаимодействуют с кремнеземом песка [24].

Ускорить процессы кристаллизации гидросиликатов кальция при автоклавной обработке силикатных изделий можно, затворяя известково-песчаную массу растворами электролитов. Добавки-электролиты наиболее эффективны при коротких сроках автоклавной обработки и сравнительно низких температурах; повышенные дозировки таких добавок могут вызвать отрицательные явления, например, появление выцветов[25].

Применение в качестве добавки керамзитового гравия (вес. %) в пределах 40–50 обеспечит уменьшение коэффициента теплопроводности в пределах от 0,38 до 0,45 Вт/м, уменьшение объемной массы кирпича в пределах от 1477 до 1572 кг/м³.

Пористая структура силикатного кирпича и стеновых материалов с добавкой керамзитового гравия улучшит звукопоглощение и позволит применить при строительстве стеновых перегородок, несущих стен в качестве теплоизоляционного заполнителя[26].

Для увеличения времени задержки гидратации оксида кальция и сохранения текущих свойств суспензии вяжущего применяются различные по составу минеральные и органические соединения: Na₂CO₃, NaNO₃, NaOH, NaCl, УЩР (углещелочной реагент), сахар, CaCl₂, NaH₂PO₄, Na₃PO₄, суперпластификатор белгородский(СБ-3), лигносульфанат технический (ЛСТМ).

В качестве разжижающей добавки медный купорос (CuSO₄·5H₂O)увеличивает время гидратации извести до 5 часов [27].

Бой силикатного кирпича — используется в качестве добавки ускорителя набора прочности в количестве 2 % от массы шихты. Возможно использование отходов предприятия после выдержки на складе не менее 2-х недель.

Гипс природный двуводный. Используется в качестве замедлителя гашения извести для компенсации её объемных расширений. Допускается использование боя гипсовых изделий. Дозировка 2–5 % от массы извести.

Вспомогательные добавки — диспергатор НФ, ЛСТП, жидкое стекло, едкий натр, сульфат натрия, сульфат лития. Используются по мере необходимости в дозировке 0,001–0,3 % от массы шихты [28].

Выводы

Выполнен анализ современных способов ускорения химических реакций в известково-кремнеземистых смесях. Показано, что существует три основных способа воздействия: тепловое, механическое и химическое. В силу высокой энерго- и металлоемкости автоклавной обработки интенсификация тепловым воздействием нерентабельна, поэтому научные исследования направлены на поиск иных путей ускорения химических реакций. Наибольшего внимания заслуживает совместное действие механической и химической активации.

Список литературы

1. Seit warm ist der Kalkmortel bekam. /Tonindustrie-Zeitung. – 1926. – № 14. – S. 217.
2. Хинт Й. А. Дезинтеграторный способ изготовления силикатных и силикальцитных изделий, Эстонское государственное издательство. Таллин: 1953.
3. Бутт Ю. М., Рашкевич Л. М. Твердение вяжущих при повышенных температурах. М., Стройиздат. – 1965. – 244 с.
4. Волженский А. В. Водотермическая обработка строительных материалов в автоклавах. М.: Издательство Академии архитектуры СССР. – 1944.
5. Сычев М. М. Методы интенсификации гидротермальных процессов в производстве строительных материалов/ Строительные материалы. № 8. – 1981.– С. 21–24.
6. Ходаков Г. С. Физика измельчения 1985 г., 307 с.
7. Файнер М. Ш. Новые закономерности в бетоноведении и их практическое приложение. 2001. – 448 с.
8. Сулименко Л. М. Механоактивация вяжущих композиций// Сб. тр. «Строительное материаловедение – теория и практика», М.: СИП РИА. – 2006. – С. 142–143.

9. Хомченко Ю. В., Барбанягрэ В. Д. Механоактивация известково – кремнеземистого вяжущего для материалов автоклавного твердения // Сб. тр. «Строительное материаловедение – теория и практика», М.: СИП РИА. – 2006. – С. 153–154.
10. Богданов В. С., Александрова Е. Б., Бардынин А. А. Необходимость обработки силикатной смеси в барабанно – валковом агрегате при полусухом производстве силикатного кирпича//Энергосберегающие технологические комплексы и оборудование для производства строительных материалов. Белгород: БГТУ им. В.Г.Шухова. – 2008. – С. 3–6.
11. Кучерявченко Т. В. Помол исходного материала кварцевых суспензий// Материалы к 44 международному семинару по моделированию и оптимизации композитов – МОК 44.– Одесса: Астропринт, 2005. – С. 149–150.
12. Золотов М. С., Рапина Т. В., Лапшин А. С. Влияние способа измельчения исходного материала на основные параметры получения кварцевых суспензий//Науковий вісник будівництва. – Харків: ХДТУБА ХОТВ АБУ. – № 40. – 2007. – С. 100–107.
13. Евтушенко Е. И. Активационные процессы в технологии строительных материалов. – Белгород, 2003. – 208 с.
14. Ружинский С. И. Внешние механические воздействия в технологии бетонов.– <http://www.ibeton.ru/a156.php-2007>.
15. Редькина Н. И., Ходаков Г. С. Эффект сверхтекучести водных растворов в поровых капиллярах при обычных температурах// Российский химический журнал. – № 3. – 2002. – С. 39–50.
16. W. Wassing, V. Tigges. The significance of the silicate in granulated blastfurnace slags for the early strength of blastfurnace cement mortars and concretes/ Cement International. – № 1.– 2009. – S. 64–73.
17. Ушеров-Маршак А.В., Циак М. Химические и минеральные добавки в технологии цемента и бетона/<http://www.bi.zp.ua/tem6.html> – 2007.
18. Афанасьев Н. Ф., Целуйко М. К. Добавки в бетоны и растворы. – Киев: Будивельник, – 1989. – 128 с.
19. Рамачандран В. С. Добавки в бетон. – М.: Стройиздат. –1998. – 568 с.
20. Химические и минеральные добавки в бетон. Под ред. А. В. Ушерова-Маршака.- Харьков: Колорит, – 2005. – 280 с.
21. Петрова Т. М., Серенко А. Ф. Комплексные добавки-модификаторы как альтернатива тепловлажностной обработки бетона// Сб. тр. «Строительное материаловедение – теория и практика», М.: СИП РИА. – 2006. – С. 132–134.
22. Саницький М. А., Соболев Х. С., Марків Т. Є., Новицький Ю. Л. Використання шлакопортландцементів з органо-мінеральними модифікаторами в технології бетонів// Матеріали семінару «Сучасний погляд на новий шлакопортландцемент». – Дніпродзержинськ. – 2004. – С. 44–48.
23. Аяпов У. А. Твердение вяжущих с добавками – интенсификаторами / Аяпов У. А., Бутт Ю. М. – Алма-Ата: Наука, 1978. – 255 с.
24. Волженский А. В. Бетоны и изделия из шлаковых и зольных материалов (при твердении в пропарочных камерах и автоклавах) / [Волженский А. В., Буров Ю. С., Виноградов Б. Н., Гладких К. В.] – М.: Издательство литературы по строительству, 1969. – 392 с.
25. Киселева С. А., Шабанова Г. Н., Шваник Д. Ю. Влияние комплексных добавок на прочностные характеристики и режим гидротермальной обработки. [http://www.nbuu.gov.ua/portal/natural/Znpddtu/2008/section 6/\(6–10\).pdf](http://www.nbuu.gov.ua/portal/natural/Znpddtu/2008/section%206/(6-10).pdf) (9 ноября 2009) .
26. Хомченко Ю. В. Интенсификация процессов твердения прессованных автоклавных материалов на основе помола известково-песчаного вяжущего в виде концентрированной суспензии : Автореф. дис. канд. техн.наук – Белгород, 2007.

27. Пат. RU2243180 Российской Федерации. Сырьевая смесь для изготовления силикатного кирпича и стеновых материалов. Заявл. 02.05 2002; Опубл. 20.12 2006 – 2 с. [WWW document]. URL http://www.ntpo.com/patents_building_materials/building_materials_4/building_materials_10.shtm (17 декабря 2009).

28. [WWW document]. URL <http://msd.com.ua/tehlit/book4/shemazavoda/> (7 января 2010).

ANALYSIS OF MODERN PICTURES OF METHODS OF ACCELERATION OF CHEMICAL REACTIONS IN LIME-SILICA MIXTURES

V. V. VINNICHENKO, D-r Tech. Sci., Pf.
N. Ju. ZHUKOVA, graduate student

The article presents an analysis of possible impacts on the course of chemical reactions in lime-sand mixtures: consider how the intensification of education hydro calcium theory of the formation of compounds that determine the strength of silicate products.

Поступила в редакцию 12.04 2010 г.
