

та. Менее активный алканоламин ТЭА после нейтрализации зарядов на поверхности частиц известняка взаимодействует непосредственно с частицами клинкерной составляющей портландцемента, интенсифицируя процесс их измельчения. Таким образом, реализуется ступенчатый механизм действия многокомпонентного интенсификатора помола при измельчении портландцемента.

Резюмируя вышеизложенное, можно сделать вывод о том, что наиболее эффективно интенсифицируют процесс измельчения портландцемента интенсификаторы помола, механизм действия которых основан на нейтрализации некомпенсированных зарядов на поверхности частиц измельчаемого материала. Наиболее эффективен многокомпонентный интенсификатор помола ИП-3. Его использование позволяет без заметного увеличения удельной поверхности портландцемента уменьшить средний размер частиц до 17,57 мкм по сравнению с 22,02 мкм у исходного портландцемента. Интенсификатор помола ИП-3 повышает степень измельчения клинкерной составляющей портландцемента, что выражается в значительном (на 47%) снижении содержания крупных частиц размером более 50 мкм по сравнению с содержанием таких частиц в исходном портландцементе. Это способствует увеличению прочности цементного камня при твердении в течение 28 сут на 12% по сравнению с прочностью цементного камня на основе исходного портландцемента. Раствор АК, входящий в состав интенсификатора помола ИП-3, является ускорителем твердения цемента, что существенно повышает активность портландцемента на ранних этапах твердения (до 12 ч).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Akakin T. Uses of different mineral admixtures in concrete of Turkey related EN and ASTM standards // International analytical review Alitinform. – 2013. – № 1. – P. 50–56.
2. Jankovic A., Valery W., Davis E. Cement grinding optimisation // Minerals Engineering. – 2004. – Vol. 17. – P. 1075–1081.
3. Frigione G., Zenone F. The effect of chemical composition on Portland cement clinker grindability // Cement and Concrete Research. – 1983. – Vol. 13. – P. 483–492.
4. Tanaka I., Koishi M., Shinohara K. A study on the process for formation of spherical cement through an examination of the changes of powder properties and electrical charges of the cement and its constituent materials during surface modification // Cement and Concrete Research. – 2002. – Vol. 32. – P. 57–64.

## МОДИФИЦИРОВАНИЕ МАКРО- И МИКРОСТРУКТУРЫ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ГИДРОСИЛИКАТАМИ КАЛЬЦИЯ

***С. В. Самченко (samchenko@list.ru), Е. М. Макаров,  
Московский государственный строительный университет***

**Ключевые слова:** армирование высоко- и низкоосновными гидросиликатами кальция, микрокремнезем, тонкомолотые трепел и кварцевый песок, макроструктура, микроструктура камня

**Key words:** reinforced by high- and low based calcium silicates, silica fume, tripoli, fine milling quartz sand, macrostructure, cement paste microstructure

В настоящее время разработка композиций и технологий сухих строительных смесей направлена на улучшение физико-механических свойств получаемых материалов за счет достижения оптимального соотношения компонентов, которое обеспечивает наполнение твердеющей матрицы высокодисперсными минеральными частицами различного минералогического и фракционного состава [1–3].

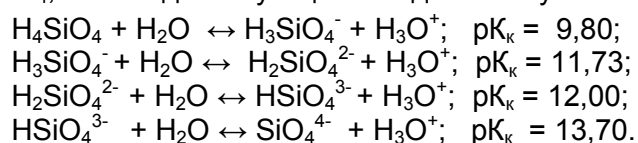
При твердении вяжущих веществ в результате их взаимодействия с водой образуются кристаллические и гелеобразные продукты, участвующие наряду с негидратированными зёрнами в создании трехмерного каркаса цементного камня. Влияние гелеобразных и кристаллических фаз на прочность системы и их роль в формировании структуры затвердевшего камня неоднозначны и зависят от их соотношения в твердеющей системе. Считается, что кристаллические гидраты сростаются друг с другом, образуя конгломераты, а гелеобразные продукты уплотняют этот сросток [4, 5]. Добавление аморфной кремнекислоты в состав цемента спо-

способствует образованию низкоосновных гидросиликатов кальция (ГСК) [6] и эффективно при производстве цементов и бетонов [7]. Введение в состав цементов микрокремнезема или тонкомолотых трепела и кварцевого песка обеспечивает самоармирование камня, так как при гидратации таких композиций создаются условия для роста низкоосновных ГСК внутри цементной матрицы, что исключает необходимость применения предварительно синтезированных гидросиликатов для его армирования [6].

В настоящей работе исследована возможность получения армирующихся гидросиликатами композиций с использованием различных кремнеземсодержащих добавок – тонкомолотого трепела (ТР), тонкомолотого кварцевого песка (КП) с размером частиц 0,5–30 мкм и микрокремнезема (МК). Последний представляет собой отход ферросплавного производства и состоит из оксида кремния, содержащего от 10 до 30% примесей. Седиментационный анализ позволяет сделать вывод о достаточно большой склонности материала к агломерации. В пробах наблюдается значительное количество частиц размером более 5 мкм, в то время как по данным электронно-микроскопического анализа преимущественный размер частиц составляет менее 1 мкм. При проведении исследований применяли негашеную известь, а также вододерживающую и редуцируемую полимерную добавки.

Процессы формирования структуры твердеющего камня изучали с использованием современных методов физико-химического анализа (дифференциально-термического, рентгенофазового и электронно-микроскопического).

Диоксид кремния, выбранный для добавки, в кристаллическом виде отличается низкой реакционной способностью, а в аморфной форме более активен. В очень незначительной степени он химически растворяется в воде. Из раствора осаждается гидрат диоксида кремния  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , над которым в разбавленном растворе присутствует мономерная слабая ортокремниевая кислота  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ , взаимодействующая с водой по ступеням:



Поскольку константа кислотности  $K_K$  ( $pK_K = \lg(K_K)$ ) по первой ступени наибольшая, взаимодействие кремниевой кислоты с водой протекает по первой ступени. Этот процесс усиливается в присутствии ионов  $\text{OH}^-$  из раствора гидроксида кальция, так как ион гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$  связывается в слабодиссоциирующую  $\text{H}_2\text{O}$ , и равновесие по первой ступени смещено вправо. Анионы  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  с катионами кальция  $\text{Ca}^{2+}$ , накапливаясь в микрообъеме вблизи частицы диоксида кремния, дают зародыши для образования и роста низкоосновных кристаллов ГСК. Данные положения подтверждаются результатами физико-химических исследований образцов.

Образующиеся в обычных условиях ГСК характеризуются изменяющимися в широких пределах составами и степенью закристаллизованности.

Идентификация ГСК методом рентгеновской дифрактометрии достаточно сложна. Связано это с тем, что определению фазы CSH(I) (соотношение  $\text{CaO} : \text{SiO}_2 < 1,5$ ) и фазы CSH(II) (соотношение  $\text{CaO} : \text{SiO}_2 > 1,5$ ) по сильной аналитической линии 0,306 нм мешает кальцит. Состав ГСК устанавливали исходя из того, что при повышении температуры высокоосновные ГСК в процессе дегидратации переходят в  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ , а низкоосновные – в  $\beta\text{-CS}$ . Высокоосновные ГСК CSH(II) кристаллизуются в виде пучков или отдельных волокон и при нагревании превращаются в  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ . Низкоосновные ГСК CSH(I) кристаллизуются в виде тонких деформированных пластинок и при нагревании превращаются в волластонит [6]. Данные превращения ГСК при нагревании хорошо фиксируются на термограммах исследуемых образцов.

Результаты дифференциально-термического анализа образцов свидетельствуют о появлении в системе новообразований, разлагающихся в интервале температур, типичном для ГСК. Эндотермический эффект при 110–130 °С связан с потерей гидросиликатами адсорбционной и гидратной воды, а эндотермический эффект при 500–510 °С – с разложением  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Более высокотемпературный пик при 730–770 °С соответствует разрушению карбоната кальция, образующегося при карбонизации гидроксида кальция углекислотой воздуха; этот эффект может быть вызван и дегидратацией ГСК. С увеличением времени гидратации количество образующихся ГСК увеличивается, о чем свидетельствуют возрастающие потери массы образцов в соответствующие интервалы температур (табл. 1) и накопление гидроксида

кальция в твердеющей системе (табл. 2). Если образование гидросиликатов происходит постепенно по возрастающей, то для  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  наблюдается снижение его содержания. К 28 сут и в более поздние сроки гидратации (90 сут) на термограммах появляется небольшой экзотермический эффект при температуре 830–850 °С, что обусловлено образованием конечного продукта дегидратации низкоосновных ГСК –  $\beta\text{-CS}$  (волластонита).

Т а б л и ц а 1

**Потери массы образцов по результатам дифференциально-термического анализа**

Образец	Время твердения, сут	Потери массы образцов без добавок / с химическими добавками, %, в интервале температур		
		20–450 °С	450–550 °С	550–1000 °С
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	1	–	2,50/3,60	4,27/5,44
	3	–	2,54/3,84	4,78/5,96
	7	–	3,86/5,01	5,36/6,42
	14	–	3,51/4,98	5,00/6,35
	21	–	3,96/5,05	5,50/6,25
	28	–	4,42/5,78	4,17/5,02
	90	–	6,19/7,33	3,77/4,66
$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{МК}$	1	11,15/13,54	1,73/2,31	3,08/4,33
	3	13,46/15,67	1,78/2,42	5,88/6,72
	7	13,85/16,23	2,68/3,18	4,58/6,33
	14	15,77/16,58	1,37/2,86	7,41/7,87
	21	16,15/17,38	1,83/2,87	4,67/6,05
	28	18,85/19,37	1,90/2,59	3,38/5,36
	90	16,15/17,56	1,83/2,87	4,67/5,78
$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{КП}$	1	7,69/8,52	1,64/2,44	4,58/5,54
	3	9,23/10,63	2,63/3,52	3,67/5,12
	7	10,38/11,66	3,42/4,69	3,54/5,11
	14	12,31/13,35	3,85/4,88	3,11/4,78
	21	12,69/13,66	3,99/4,98	3,51/5,08
	28	13,08/14,55	4,02/5,05	4,39/5,12
	90	13,08/14,75	3,89/4,99	4,55/5,49
$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{TR}$	1	10,38/11,64	2,57/3,86	6,61/7,06
	3	10,77/11,87	2,59/3,85	7,08/7,56
	7	12,31/13,59	2,63/3,79	6,31/7,45
	14	12,69/13,66	2,64/3,85	5,88/7,02
	21	13,08/14,13	2,21/3,65	6,10/7,74
	28	13,08/14,16	2,21/3,58	6,10/7,29
	90	13,49/14,25	2,10/3,49	7,22/8,35

Т а б л и ц а 2

**Содержание  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в твердеющих образцах**

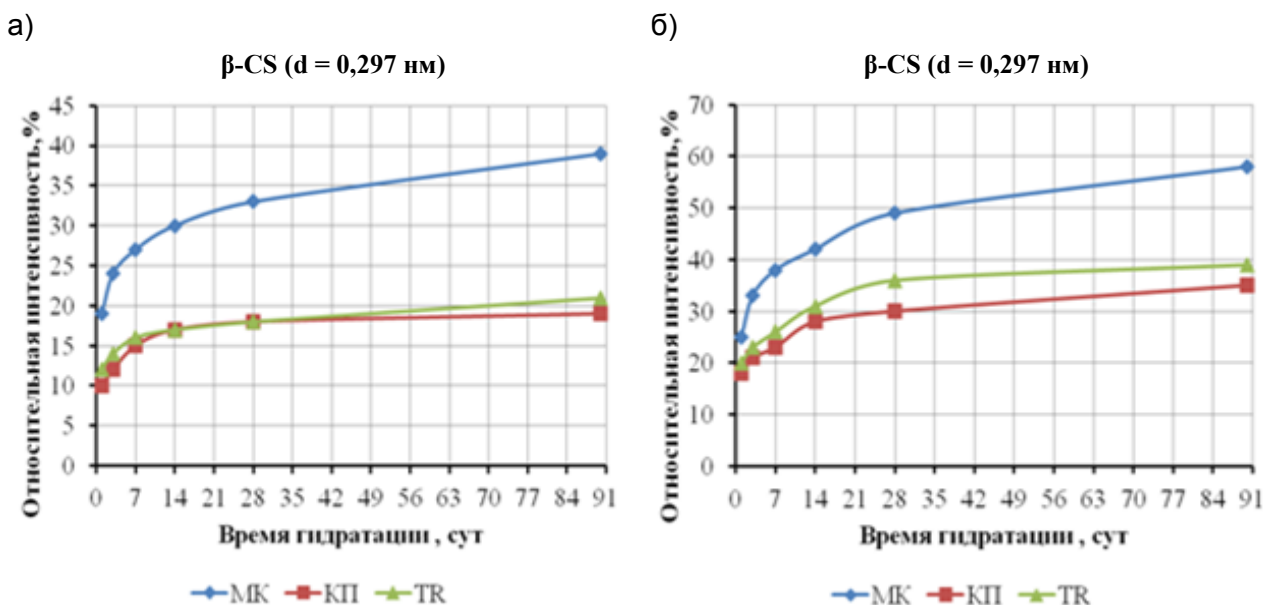
Образец	Расчетное содержание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в образцах без добавок / с химическими добавками, %, через			
	1 сут	3 сут	28 сут	90 сут
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	10,28/13,26	10,45/13,68	18,18/19,23	25,46/27,53
$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{МК}$	7,86/6,75	8,87/7,32	9,06/7,82	8,13/7,53
$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{КП}$	13,42/10,56	13,76/10,65	9,89/9,09	9,41/8,76
$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{TR}$	8,65/7,12	8,43/7,82	8,79/8,04	11,05/9,89

Гидратированные образцы обжигали при температуре 1000 °С и изучали их состав методом рентгенофазового анализа. Присутствие высоко- и низкоосновных ГСК фиксировали на рентгеновских спектрах образцов по наличию основного аналитического пика для  $\beta\text{-C}_2\text{S}$

$d = 0,2185$  нм и для  $\beta$ -CS  $d = 0,297$  нм. Изменение их содержания оценивали по изменению интенсивности этих пиков с увеличением времени твердения образцов.

В обожженных гидратированных образцах с тонкомолотыми трепелом и кварцевым песком уже в первые сутки отмечается пик  $\beta$ -C<sub>2</sub>S, интенсивность которого к 3 сут и во все последующие сроки остается без изменения. Интенсивность пика  $\beta$ -CS в начальный период гидратации невысока (см. рисунок, а), что свидетельствует о небольшом содержании низкоосновных ГСК. В последующий период твердения наблюдается постепенное повышение интенсивности пиков волластонита, что является следствием протекания пуццолановой реакции, и к 28 сут количество низкоосновных ГСК становится достаточным для их обнаружения на дифференциальных термограммах по экзотермическому эффекту при температуре 845 °С. В образцах с микрокремнеземом пик  $\beta$ -CS фиксируется уже в первые сутки, причем его интенсивность возрастает с увеличением времени гидратации. В этих образцах отмечается также пик  $\beta$ -C<sub>2</sub>S, интенсивность которого к 3 сут возрастает, а затем практически не изменяется.

В образцах с химическими добавками пуццолановая реакция протекает более интенсивно. Это объясняется тем, что в присутствии добавок снижается тепловыделение при гидратации оксида кальция и, соответственно, повышается степень насыщения жидкой фазы ионами кальция, а водоудерживающая добавка обеспечивает длительное сохранение водной среды в твердеющей системе. Таким образом, в образцах с химическими добавками образуется больше ГСК (как низко-, так и высокоосновных), причем наибольшее их количество фиксируется в образцах с микрокремнеземом (см. рисунок, б).



Изменение интенсивности аналитических линий  $\beta$ -CS ( $d = 0,297$  нм) в образцах:  
а – без химических добавок; б – с химическими добавками

Проведенные исследования позволяют заключить, что введение в состав сухих строительных смесей на основе извести кремнеземсодержащих компонентов (микрокремнезема, тонкомолотых трепела и кварцевого песка) обеспечивает получение структуры камня, армированной высоко- и низкоосновными ГСК, которые в сочетании с кристаллическим гидроксидом кальция и карбонатом кальция повышают плотность и, следовательно, атмосферостойкость камня.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Самченко С. В., Зорин Д. А., Борисенкова И. В. Влияние дисперсности глиноземистого шлака и сульфаталюминатного клинкера на формирование структуры цементного камня // Техника и технология силикатов. – 2011. – Т. 18, № 2. – С. 12–14.
2. Субмикроструктура высокопрочного полимерцемента / Н. С. Ениколопян, Б. С. Юдович, Ю. Р. Кривобородов [и др.] // ДАН СССР. – 1988. – Т. 300, № 4. – С. 883–885.

3. Самченко С. В., Казаков С. А. Безусадочные цементы с сульфоалюминатной добавкой // Техника и технология силикатов. – 2010. – Т. 17, № 1. – С. 8–12.
4. Самченко С. В. Роль этtringита в формировании и генезисе структуры камня специальных цементов. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2005 – 154 с.
5. Кузнецова Т. В., Самченко С. В. Микроскопия материалов цементного производства. – М.: МИКХиС, 2007. – 304 с.
6. Самченко С. В. Роль низкоосновных гидросиликатов кальция в синтезе прочности цементного камня // Современные проблемы строительного материаловедения: Материалы седьмых академических чтений РААСН. – Ч. 1. – Белгород, 2001. – С. 469–478.
7. Каприелов С. С., Кривобородов Ю. Р., Шейнфельд А. В. Влияние структуры цементного камня с добавкой микрокремнезема и суперпластификатора на свойства бетона // Бетон и железобетон. – 1992. – № 7. – С. 4–7.

## **ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ В ПЛАЗМЕННЫХ УСТАНОВКАХ**

***О. Г. Волокитин (volokitin\_oleg@mail.ru), В. И. Верещагин\*, Г. Г. Волокитин, Н. К. Скрипникова, Томский государственный архитектурно-строительный университет***

***\*Томский политехнический университет***

**Ключевые слова:** утилизация отходов, электроплазменная установка, силикатный расплав, минеральные волокна

**Key words:** wastes recycling, electro-plasma device, silicate melt, mineral fibers

В Томском государственном архитектурно-строительном университете систематически ведутся исследования, направленные на получение высокотемпературных силикатных расплавов с использованием энергии низкотемпературной плазмы [1, 2]. Созданы и апробированы различные схемы электроплазменных установок, позволяющие за счет резкого повышения температуры расплавлять материалы, температура плавления которых достигает 2000 °С [3–5]. Выявлены и устранены недостатки, препятствующие выработке гомогенизированного расплава с требуемыми показателями температуры и вязкости. При плавлении силикатов происходят сложные физико-химические процессы, начинающиеся до плавления шихты и протекающие за счет диффузии в твердой фазе, отдельные компоненты которой находятся в высокодисперсном состоянии и имеют большую поверхность соприкосновения. Под воздействием высококонцентрированных тепловых потоков, а также омического нагрева, обусловленного электропроводностью расплава, вследствие протекания диффузионных процессов химический состав расплава выравнивается, пузырьки газа удаляются, и расплав гомогенизируется. Плазменные технологии, применяемые для получения высокотемпературных силикатных расплавов, позволяют добиться стабильно высоких температур и обеспечивают переход исходных силикатных материалов в расплавленное состояние [4].

Экспериментально определены границы сырьевых материалов по химическому составу, удовлетворяющие требованиям производства минеральных волокон из силикатного расплава [6]. Оптимальное содержание оксида кремния изменяется в диапазоне 49–69%. В качестве сырья для выработки высокотемпературных силикатных расплавов использовали золошлаковые отходы энергетических станций России и стран ближнего зарубежья, имеющие различный химический состав и температуру плавления от 1600 до 1900 °С. Основным недостатком существующих плазменных установок для переработки золошлаковых отходов заключается в сложности введения мелкодисперсных частиц в область горения плазменной дуги. Под действием ударной волны потока плазмы мелкие частицы золы удаляются из зоны плавления, что снижает коэффициент полезного действия установки.

Цель настоящей работы – обеспечить энергоэффективное получение силикатных расплавов с применением энергии низкотемпературной плазмы и предложить технологическую схему электроплазменной установки для получения высокотемпературных силикатных расплавов из мелкодисперсного сырьевого материала.