

- чивает дополнительный синтез низкоосновных гидросиликатов кальция.
3. Разработаны и оптимизированы составы на основе известково-диатомитового вяжущего и волластонита.
  4. Исследовано влияние режима тепловлажностной обработки на свойства и структуру силикатных масс.
  5. Сделан вывод о том, что использование волластонита в качестве заполнителя силикатных масс улучшает его прочность и термостойкость.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Калутин В.Г., Костырев Ю.П., Куксин И.Г. Конструкционно-теплоизоляционные материалы и изделия на основе волластонита для алюминиевой промышленности // Новые огнеупоры. – 2004. – № 9. – С. 8–9.
2. Антипина С.А. Составы и технология термостойких материалов на основе композиций волластонита и известково-кремнеземистых вяжущих: Дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 2005. – 178 с.
3. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. – М.: Высшая школа, 1981. – 334 с.

Поступила 04.03.2009 г.

УДК 691.3

## СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ АКТИВИРОВАННОГО КВАРЦЕВОГО ПЕСКА

Н.А. Митина, В.И. Верещагин

Томский политехнический университет  
E-mail: mitinana@yandex.ru

*Показана возможность получения строительных материалов с высокими прочностными показателями на основе высококремнеземистого сырья Сибирского региона, что достигается с помощью тонкого помола кремнеземистого сырья и применением химических активаторов. Изделия, приготовленные из исследуемых композиций, имеют максимальную марку по прочности М300. Изделия с заполнителем, в качестве которого используется немолотый природный кварцевый песок в соотношении вяжущее:заполнитель=50:50, имеют марку М100-150.*

#### Ключевые слова:

Безобжиговые строительные материалы, высококремнеземистое сырье, кварцевый песок, щелочной компонент, активация, высококонцентрированные керамические вяжущие системы.

Одной из важнейших проблем при производстве строительных материалов является снижение энергозатрат и материалоемкости производства изделий и конструкций. Особое внимание уделяется получению материалов для строительства на основе местного сырья. Одним из таких сырьевых материалов является кварцевый песок.

Песок традиционно применяется как основной сырьевой компонент при производстве силикатных материалов – это силикатный кирпич, камень, газосиликатные теплоизоляционные и конструкционные изделия. Получение прочного материала – силикатного камня основано на автоклавной тепловой обработке сформованных изделий при температуре 175...200 °С и давлении до 8 атм.

Известна технология получения материалов и изделий из кварцосодержащего сырья на основе высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий. Одним из основоположников данного направления является Ю.Е. Пивинский [1]. Высококонцентрированные керамические вяжущие суспензии – это минеральные водные суспензии,

получаемые преимущественно мокрым измельчением природных или техногенных материалов в условиях высокой концентрации твердой фазы, повышенной температуры и предельного разжижения. Эти условия способствуют получению диспергированием в системе определенного количества частиц коллоидной фракции, а также обеспечивают активацию частиц основной твердой фазы [1].

При получении высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий из высококремнеземистого природного сырья, активация кремнеземистой массы и получение вяжущего компонента связано с растворением SiO<sub>2</sub> с поверхности и образованием кремнегеля, который составляет коллоидную основу высококонцентрированной керамической вяжущей суспензии. Твердение активированных кремнеземистых масс подобных суспензий обусловлено способностью кремнийсодержащих связок к полимеризации. В свою очередь полимеризация связана с образованием силоксановых связей: ≡Si-O-Si≡ и последующим удалением воды.

Получение активированных кремнеземистых масс, как и получение высококонцентрированных вяжущих суспензий возможно двумя способами – с помощью мокрого измельчения и сухого помола. В случае сухого помола кремнеземсодержащего сырья активация тонкомолотой массы происходит за счет взаимодействия с химическими активаторами, в частности, со щелочами.

В качестве основы получаемого вяжущего были использованы кварцевые пески в сочетании с щелочным компонентом – раствором NaOH.

Механизм взаимодействия кремнеземистого и щелочного компонентов с последующим твердением вяжущей композиции можно условно разделить на следующие стадии.

В начальной стадии происходит растворение аморфного кремнезема под действием сильной щелочной среды с образованием молекул ортокремневой кислоты. В дальнейшем происходит образование геля поликремневой кислоты, обладающей вяжущими свойствами.

Последующая стадия заключается в старении геля за счет обезвоживания с образованием твердеющей структуры. При тепловой обработке в сухих условиях происходит кристаллизация геля поликремневой кислоты. Гель поликремневой кислоты находится в нестабильном состоянии и при повышенных температурах в щелочной среде стремится перейти в более устойчивые кристаллические формы. Скорость перехода возрастает с увеличением содержания ионов  $\text{OH}^-$  в растворе и повышением температуры [2].

Особое влияние на прочность образцов оказывает концентрация щелочи в растворе, которая обуславливает механизм твердения. При недостатке щелочи материал имеет низкую прочность, так как из-за низкой растворимости кремнезема при невысоких значениях pH среды образуются малые объемы геля поликремневой кислоты. При избыточном содержании щелочи образование геля поликремневой кислоты не происходит, и твердение будет происходить в основном за счет образования гидросиликатов щелочных металлов.

Учитывая вышеизложенное, целью данных исследований было установление возможности получения строительных изделий из высококремнеземистого природного сырья – песков без применения повышенных температур для обеспечения прочности изделий.

В основе проводимых исследований тонкое измельчение кремнеземистого сырья – механоактивация. Данный процесс способствует повышению значения полной свободной поверхностной энергии кварцевого песка ( $U_F$ ), которая складывается из энергии Гиббса (единицы поверхности) и скрытой теплоты образования единицы новой поверхности [4]:

$$U_F = \sigma + q_F = G_F + T S_F,$$

где  $\sigma$  – удельная свободная поверхностная энергия,  $\sigma = dG/dF$ ,  $F$  – площадь поверхности;  $G_F$  –

энергия Гиббса единицы поверхности;  $q_F$  – скрытая теплота образования единицы новой поверхности,  $q_F = TS_F$ ;  $S_F$  – избыточная энтропия единицы поверхности;  $T$  – температура.

Избыток свободной поверхностной энергии тонкомолотого механоактивированного кварцевого песка обуславливает его высокую реакционную способность уже при низких температурах (до 90 °C).

В качестве основных компонентов кремнеземистого вяжущего использовались кварцевые пески Кудровского месторождения, химический состав представлен следующими оксидами, мас. %:  $\text{SiO}_2$  – 87,0...97,0;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 0,8...1,7;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 1,0...5,5;  $\text{CaO}$  – 0,8...1,7;  $\text{MgO}$  – 0,1...1,3; потери при прокаливании – 0,9...1,9 %. По гранулометрическому составу песок относится к группе мелких песков, класс II, модуль крупности 1,5...2,0. Минералогический состав используемых песков представлен в основном минералами –  $\beta$ -кварцем и биотитом.

Пески подвергались тонкому сухому помолу в шаровой мельнице совместно с негашеной известью до удельной поверхности 3300...3650  $\text{cm}^2/\text{г}$ , что соответствует среднему размеру зерна около 6...7 мкм.

Тонкоизмельченная смесь затворялась раствором щелочи NaOH варьируемой концентрации от 5 до 30 % с шагом в 5 %, составы исследуемых смесей приведены в таблице. Далее формовались образцы размером 2×2×2 см, влажность формовочной смеси составляла 25...28 %. После набора начальной прочности образцы подвергались тепловлажностной обработке в лабораторной пропарочной камере при температуре насыщенного водяного пара 85...90 °C и атмосферном давлении. Результаты испытаний экспериментальных образцов на прочность при сжатии приведены в таблице и на рис. 1.

Данные по прочности образцов с нулевой концентрацией раствора щелочи, т. е. смесей вяжущих композиций, затворенных водой, не приводятся, т. к. образцы при тепловлажностной обработке в пропарочной камере разрушились.

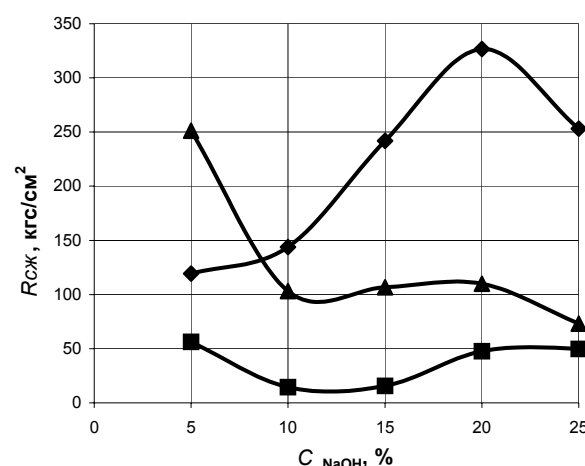


Рис. 1. Зависимость прочности при сжатии  $R_{\text{сж}}$  экспериментальных образцов от концентрации щелочи  $C_{\text{NaOH}}$ . Соотношение Песок:Известь: 1) 90:10; 2) 80:20; 3) 70:30

**Таблица.** Компонентный состав и результаты испытаний образцов

| Соотношение, %<br>Песок:Известь | Концентрация раствора NaOH, % | Прочность при сжатии, $R_{ск}$ |      |
|---------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|------|
|                                 |                               | кгс/см <sup>2</sup>            | МПа  |
| 90:10                           | 5                             | 119,3                          | 11,9 |
|                                 | 10                            | 143,8                          | 14,4 |
|                                 | 15                            | 241,8                          | 24,2 |
|                                 | 20                            | 326,6                          | 32,7 |
|                                 | 25                            | 253,0                          | 25,3 |
| 80:20                           | 5                             | 56,2                           | 5,6  |
|                                 | 10                            | 14,5                           | 1,4  |
|                                 | 15                            | 15,6                           | 1,6  |
|                                 | 20                            | 47,5                           | 4,8  |
|                                 | 25                            | 49,7                           | 4,9  |
| 70:30                           | 5                             | 251,2                          | 25,1 |
|                                 | 10                            | 103,2                          | 10,3 |
|                                 | 15                            | 106,8                          | 10,6 |
|                                 | 20                            | 110,0                          | 11,0 |
|                                 | 25                            | 72,9                           | 7,3  |

Анализ полученных данных показывает, что образцы на основе кремнеземистого вяжущего имеют достаточно высокие прочностные показатели.

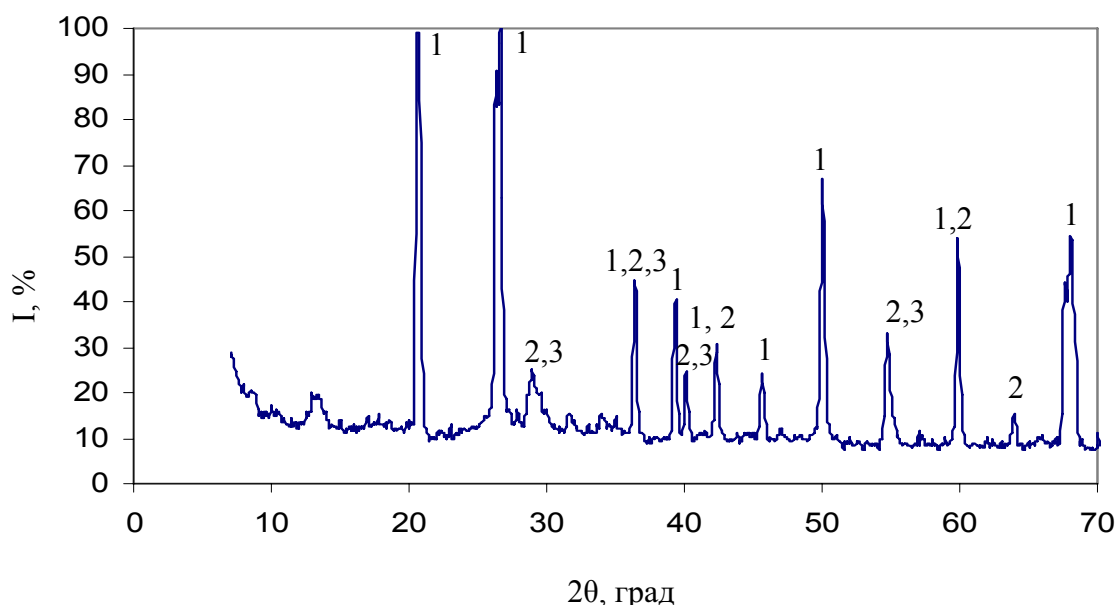
Из приведенных данных испытаний следует, что максимальной прочностью при сжатии  $R_{ск}=326$  кгс/см<sup>2</sup>, и, следовательно, большей активностью обладает вяжущая композиция, состоящая из 90 % песка и 10 % извести и затворенная 20 % раствором щелочи. При этом наблюдается плавный рост значений прочности с увеличением концентрации раствора NaOH. После максимума, который соответствует 20 % концентрации раствора щелочи, прочность образцов падает, что связано с негативным воздействием избытка щелочи на образование геля поликремневой кислоты. Максимальная прочность образцов с соотношением основных компонентов Песок:Известь=90:10 при затворении 20 % раствором NaOH достигается за счет образования геля поликремневой кислоты при од-

новременном взаимодействии  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  с активным  $\text{SiO}_2$  с образованием гидросиликатов кальция.

Повышение содержания негашеной извести, больше 10 %, в составе образцов вяжущей композиции негативно влияет на прочность, так как сильная щелочная среда, создаваемая NaOH, препятствует образованию гидратов окиси кальция из CaO, следовательно, образование нерастворимых гидросиликатов кальция проходит менее интенсивно и в значительно меньших количествах. Однако при низкой концентрации раствора NaOH (5 %) и высоком содержании негашеной извести до 30 % при соотношении Песок:Известь=70:30 наблюдается высокое значение прочности при сжатии, которое затем падает с ростом концентрации раствора щелочи. Высокие показатели прочности в данном случае можно объяснить преобладающим процессом образования гидросиликатов кальция при взаимодействии образующейся  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  с активными частицами кремнезема. Дальнейшее снижение прочности связано с замедляющимся процессом гидратации CaO и незначительным образованием  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

При рассмотрении механизма образования гидросиликатов кальция в изучаемой системе, учитывая теории твердения известково-кремнеземистых вяжущих различных ученых, приведенные в [3], ионы кальция из раствора гидрата окиси кальция адсорбируются в виде мономолекулярного слоя на поверхности кремнезема – геля поликремневой кислоты и вступают с ним в реакцию, образуя гидросиликаты типа CSH(B) в результате хемосорбции [3].

Для подтверждения полученных результатов исследования и идентификации полученных фаз был проведен рентгенофазовый анализ образца вяжущей композиции с соотношением основных компонентов Песок:Известь=90:10 в сочетании с 20 %

**Рис. 2.** Рентгенограмма образца вяжущей композиции на основе кварцевого песка состава Песок:Известь=90:10: 1)  $\beta$ -кварц; 2)  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{I})$ ; 3)  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{II})$

раствором NaOH, которая имеет максимальную прочность при сжатии ( $R_{сж}=326$  кгс/см<sup>2</sup>). Рентгенограмма образца получена на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 с использованием излучения  $\text{CuK}_{\alpha}$ , шаг сканирования 4 °/мин, время измерения интенсивности в точках сканирования 1 с, напряжение на трубке 35 кВ, сила тока 25 мА. Данные рентгенограммы показывают наличие фаз  $\beta$ -кварца, а также низкоосновных гидросиликатов кальция, обеспечивающих прочность образцов. Расшифровка рентгенограмм проводилась по стандартным идентификационным таблицам минералов [5].

На основе вяжущей композиции, характеризующейся максимальной активностью, соответствующей соотношению Песок:Известь=90:10, активированной 20 % раствором щелочи, были изготовлены образцы силикатного бетона. Изготовленные образцы подвергались 8-и часовой тепловлажностной обработке в пропарочной камере при 85...90 °С. Введение в композицию немолотого природного кварцевого песка позволяет получать изделия с

маркой по прочности М100-М150 без использования высокотемпературной обжиговой технологии, а также автоклавной обработки материалов.

### Выводы

Показана принципиальная возможность получения строительных материалов на основе активированного природного высококремнеземистого сырья без применения высокотемпературной обжиговой или автоклавной обработки.

Активация смесей на основе кварцевых песков в шаровой мельнице обеспечивает прочность бесцементного вяжущего до 325 кгс/см<sup>2</sup> и получение строительных блоков, тротуарных плиток марки М250-300.

Использование активированных смесей обеспечивает возможность получения наполненных бесцементных силикатных изделий с содержанием немолотого кварцевого песка до 50 % марки М100-150 (до 150 кгс/см<sup>2</sup>).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пивинский Ю.Е. Керамические вяжущие и керамобетоны. — М.: Металлургия, 1990. — 270 с.
2. Калашников В.И., Нестеров В.Ю., Гаврилова Ю.В., Кузнецов Ю.С. Теоретические и технологические особенности получения высокопрочного силикатного геополимерного камня // Строительные материалы. — 2006. — № 5. — С. 60–63.
3. Хавкин Л.М. Технология силикатного кирпича. — М.: Стройиздат, 1982. — 384 с.
4. Лотов В.А. Нанодисперсные системы в технологии строительных материалов и изделий // Известия Томского политехнического университета. — 2007. — Т. 311. — № 3. — С. 84–88.
5. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. — М.: Высшая школа, 1981. — 335 с.

*Поступила 02.03.2009 г.*