

На правах рукописи

Усова Надежда Терентьевна

**КОМПОЗИЦИОННЫЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ
СИНТЕЗИРОВАННЫХ ГИДРОСИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ И ШЛАМОВ
ВОДООЧИСТКИ**

05.17.11 Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

05.23.05 Строительные материалы и изделия

АВТРОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск – 2012

Работа выполнена на кафедре технологии силикатов и наноматериалов
ФГБОУ ВПО «Национального исследовательского Томского
политехнического университета» и в ФГБОУ ВПО «Томский
государственный архитектурно-строительный университет»

Научные руководители:

доктор технических наук,
профессор

Лотов Василий Агафонович

доктор технических наук,
профессор

Лукашевич Ольга Дмитриевна

Официальные оппоненты:

доктор технических наук,
профессор

Козлова Валентина Кузьминична

доктор технических наук,
профессор

Шильцина Антонида Даниловна

Ведущая организация: **Институт физики прочности и материаловедения
СО РАН, г. Томск**

Защита состоится 27 марта 2012 г. в 14.00 часов на заседании
диссертационного совета Д 212.269.08 при ФГБОУ ВПО НИ ТПУ по адресу:
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, корп.2, ауд. 117

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке
ФГБОУ ВПО «Национального исследовательского Томского
политехнического университета»

Ученый секретарь
диссертационного совета
к.т.н., доцент



Петровская Т.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования.

В настоящее время в строительстве используется ограниченный круг вяжущих материалов: цементные, известково-кремнеземистые, гипсовые, магнезиальные. Жидкое стекло в этом ряду занимает второстепенную позицию, что объясняется низкой водостойкостью изделий, полученных на его основе. В то же время, известно, что с использованием жидкого стекла и соединений кальция можно сравнительно легко синтезировать гидросиликаты кальция (ГСК), являющиеся основной клеящей субстанцией в изделиях, изготавливаемых на основе цемента и известково-кремнеземистых вяжущих.

В строительном материаловедении до настоящего времени не выполнены комплексные исследования механизмов синтеза гидросиликатов кальция в известково-жидкостекольных системах и не известны технологические процессы получения на основе жидкого стекла композиционных материалов для строительной индустрии, обладающих высокой прочностью и водостойкостью.

Выявление физико-химических особенностей формирования состава, структуры и свойств строительных изделий на основе жидкостекольных композиций является актуальной проблемой и вносит вклад в создание теоретических основ технологии их получения и в более широкое, комплексное использование жидкого стекла в строительных технологиях, а также открывает перспективу целенаправленного синтеза материалов с заданными эксплуатационными характеристиками.

Актуальной задачей является также получение дешевых отечественных пигментов на основе железосодержащего шлама – многотоннажного отхода водоочистки. Полученные железооксидные пигменты можно использовать при производстве объемно-окрашенных изделий: тротуарной плитки, бордюрного камня, облицовочных плит, композиционных жидкостекольных материалов, термостойких и защитных покрытий.

Диссертационная работа выполнялась в рамках госбюджетной темы НИР 1.29.01 «Изучение физико-химических закономерностей процессов переработки органического и минерального сырья и продуктов на их основе»; и госбюджетной темы НИР 67.53.19 №ГР 012009109052 «Разработка методологических основ экологически безопасного питьевого водоснабжения населения СФО на основе системных исследований состояния и промышленного использования природных водных ресурсов»

Объект исследований: системы $\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{тв.})}-\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$, строительные изделия на основе их композиций с природным и техногенным сырьем.

Предмет исследований: физико-химические процессы, протекающие при формировании гидросиликатов кальция в жидкостекольных композициях; структура и свойства затвердевших материалов в зависимости от состава сырьевой смеси, модуля жидкого стекла.

Цель работы: разработка ресурсосберегающей технологии получения композиционных строительных материалов на основе синтезированных гидросиликатов кальция и высокожелезистых шламов водоочистки.

Для достижения цели решались следующие **задачи:**

1. Исследовать процесс синтеза гидросиликатов кальция из сырья на основе жидкого стекла и оксида кальция, выявить составы и технологические параметры получения жидкостекольных композиций для безавтоклавного изготовления строительных материалов и изделий.
2. Синтезировать вяжущее на основе жидкостекольных композиций, обеспечивающее требуемые эксплуатационные характеристики строительных изделий.
3. Предложить способы интенсификации выделения железосодержащих шламов и их утилизации в производстве цветных силикатных строительных материалов.
4. Изучить состав и свойства высокожелезистых шламов водоочистки и разработать способ получения железоксидных пигментов из шлама водоочистки. Оценить пригодность пигментов для окрашивания строительных материалов и изделий.
5. Разработать технологическую схему получения композиционных материалов для строительной отрасли на основе синтезированных гидросиликатов кальция с использованием железоксидных пигментов.

Научная новизна исследования:

1. Введение в жидкое стекло оксида кальция в сухом состоянии и в нестехиометрическом соотношении (не более 15 мас. % в смеси с безводным силикатом натрия) приводит к образованию низкоосновных гидросиликатов кальция C–S–H (I) и связыванию свободных ионов натрия в гиролитоподобное соединение $\text{Na}_2\text{Ca}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Реакция сопровождается образованием кремнегеля в вязко-пластичном состоянии, обладающим вяжущими свойствами. Рентгенофазовым анализом установлено образование структуры, характерной для тоберморитоподобного гидросиликата кальция 1,1 нм.
2. При введении в жидкое стекло CaO в сухом состоянии резко замедляется образование и диффузия ионов Ca^{2+} , что позволяет реализовать важнейший принцип структурообразования, по которому скорость протекания химических реакций должна быть равной скорости формирования структуры с участием гидросиликатов кальция и кремнегеля.
3. Установлена возможность получения строительных изделий на основе жидкостекольного вяжущего с улучшенными эксплуатационными характеристиками за счет направленного протекания реакции образования гидросиликатов кальция пониженной основности и кремнегеля получаемых при положительных температурах в процессе перемешивания всех компонентов смеси и прессования изделий. Дополнительная

термообработка при 200 °С в течение 0,5-1 час. обеспечивает формирование кристаллизационной структуры.

4. Частицы железооксидного пигмента, полученного из шламов водоочистки, вводятся в состав реакционной смеси в количестве 3 мас. %, равномерно распределяются по её объему, адсорбируют на своей поверхности продукты обменной реакции и выступают в роли центров образования и кристаллизации этих продуктов, что положительно сказывается на увеличении прочности изделий. Примеси алюминия и калия переходят из пигмента в жидкое стекло и участвуют в образовании нитевидных кристаллов диаметром до 2 мкм калиево-алюминиевого гидросиликата $KAl[Si_7O_{19}] \cdot 5H_2O$, идентичного по составу и близкого по структуре полевоому шпату.

Практическая значимость работы:

– базируясь на выявленных теоретических и экспериментальных закономерностях процессов структурообразования систем на основе жидкого стекла и сухих CaO или $Ca(OH)_2$ безавтоклавным методом синтезировано новое вяжущее, содержащее химически генерированную смесь гидросиликатов кальция с кремнегелем, находящимся в вязко-пластичном состоянии.

– разработаны составы и способы получения прочных и водостойких композиционных изделий с использованием синтезированного вяжущего и наполнителей из традиционного и техногенного сырья (кварцевый песок, золы ТЭЦ, микросферы, древесные опилки, шлам водоочистки и пр.). Предложена для практической реализации технологическая схема изготовления этих изделий. В сравнении с технологией силикатного кирпича по предложенной технологии длительность цикла изготовления изделий сокращается в 3 раза, расход тепла сокращается в 1,5 раза, из технологии исключается процесс запаривания изделий.

– разработана технологическая схема получения пигментов из железосодержащих шламов очистки воды и предложены составы сырья для использования этих пигментов при производстве ряда силикатных строительных материалов. Образцы изделий, окрашенные путем введения в бетонную смесь пигмента, прошли апробацию в ООО «АкваТом» (г. Томск). Экспериментально подтверждены их высокие эксплуатационные свойства.

На защиту выносятся:

- результаты исследований железосодержащего шлама водоочистки, полученных из него железооксидных пигментов и влияние добавок пигмента на свойства композиционных материалов.
- совокупность установленных закономерностей по формированию фазового состава, структуры и свойств строительных материалов на основе жидкостекольных композиций и сухих оксида и гидроксида кальция путем подбора состава сырьевых смесей и условий синтеза с использованием научно обоснованных методик.

- результаты исследования физико-химических процессов синтеза композиционных материалов на основе систем $\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{тв.})}-\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ безавтоклавным методом и установленные оптимальные условия, составляющие технологическую основу получения композиционных строительных материалов с высокой прочностью и водостойкостью.
- технологическая схема получения жидкостекольных композиций с использованием природного и техногенного сырья.

Достоверность выдвигаемых на защиту научных положений и результатов обеспечена применением аттестованных приборов и апробированных методик измерения, использованием комплекса физико-химических методов исследования. Выводы диссертационной работы не противоречат фундаментальным естественно-научным представлениям.

Личный вклад автора. Научным руководителям диссертанта, профессорам, д.т.н. В.А. Лотову и О.Д. Лукашевич, принадлежат постановка проблем, обоснование целей и задач исследования, участие в обсуждении полученных экспериментальных результатов. Соискателем выполнен анализ литературных данных по теме исследования, выбраны методики исследования, проведены эксперименты, интерпретированы и обобщены результаты, сформулированы основные выводы по работе.

Апробация работы и публикации.

Основные положения и результаты работы, составляющие содержание диссертации, докладывались и обсуждались на: I Международной Российско-Казахской конференции «Химия и химическая технология» (Томск, НИ ТПУ, 2011); Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии» (Томск, НИ ТПУ, 2010); отраслевой научно-технической конференции «Технология и автоматизация атомной энергетики и промышленности» (г. Северск, СТИ НИЯУ МИФИ, 2008, 2010, 2011); 56 и 57 научно-технической конференции студентов и молодых ученых (Томск, ТГАСУ, 2010 и 2011); региональной научно-технической конференции, посвященной 15-летию общеобразовательного факультета ТГАСУ (Томск, ТГАСУ, 2008).

По материалам диссертационной работы опубликовано 16 работ в научных журналах, сборниках тезисов и докладов, трудах и материалах конференций, в том числе 4 статьи в изданиях, включенных в перечень ведущих рецензируемых научных журналов, рекомендованных ВАК; поданы в ФИПС РФ 2 заявки на выдачу патентов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, основных выводов, списка литературы из 100 наименований; содержит 123 страницы машинописного текста и включает 35 рисунков, 18 таблиц и 4 приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, определена цель и поставлены задачи исследований, охарактеризована научная новизна и практическая значимость работы, изложены основные положения, выносимые на защиту. Приведены сведения об апробации работы на научных конференциях и публикациях по теме исследования.

В первой главе содержится анализ научной литературы, в котором приведены сведения о направлениях работ и достигнутых результатах в области синтеза гидросиликатов кальция (ГСК), изучения их состава и свойств.

Первые исследования ГСК проведены Е.П. Флинтом, Л.С. Уэллсом, Беси, Наккенom, Х. Тейлором, Р.Х. Боггом. В настоящее время среди работ, посвященных способам получения и изучению влияния различных факторов на формирование структуры ГСК, выделяются глубиной проработки работы профессоров В.К. Козловой, П.С. Гордиенко и их учеников. Известно более 40 кристаллических соединений (с учетом полиморфных модификаций), относящихся к системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$, важнейшей для понимания теории гидратации гидравлических цементов и производства искусственного силикатного кирпича. Показано, что гидросиликаты кальция (ГСК) обеспечивают ценные физико-механические и технологические свойства различных изделий, востребованных в технологиях строительства. Проведен анализ основных методов получения гидросиликатов кальция и установлено, что наиболее простым способом получения ГСК является взаимодействие жидкого стекла с растворами солей и гидроксида кальция. Однако среди рассмотренных работ не обнаружено сведений о получении и свойствах низкоосновных гидросиликатов кальция и других продуктов химических реакций, протекающих при взаимодействии безводного CaO с жидким стеклом. На основе литературных данных о составе и способах получения ГСК выдвинута следующая **гипотеза**: получение низкоосновных гидросиликатов кальция C-S-H (I) возможно в результате замедленного протекания обменной реакции между оксидом кальция и жидким стеклом (с промежуточным образованием Ca(OH)_2), так как скорость протекания химической реакции должна быть сопоставима со скоростью формирования структуры изделия.

Рассмотрены способы получения и использования железooksидных пигментов для окрашивания строительных материалов и состояние вопросов выделения и утилизации железосодержащего шлама водоочистки, представляющего собой полиминеральную смесь с участием, в основном, оксидной железистой, и в незначительном количестве – марганцевой, фосфатной, карбонатной и алюмосиликатной минеральных фаз. Близость химического состава шлама к традиционным видам сырья, используемым для синтеза железooksидных пигментов, позволяет заменять им природное сырье.

Во второй главе диссертации обосновывается выбор объектов исследования, приводятся физико-химические характеристики используемых

материалов, методы и методики исследования и используемые для их осуществления приборы и оборудование.

В работе были использованы следующие сырьевые материалы: железосодержащий шлам водоочистки Томского водозабора, выделяющийся из подземных вод при их обработке (табл.1); жидкое стекло (ГОСТ 13078-81) с силикатным модулем 3, плотностью 1460 кг/м³, содержащее 42 % мас. твердой фазы; цемент Топкинского завода ПЦ500Д0; СаО – химический реактив марки «Чистый для анализа»; Са(ОН)₂ – полученный гашением СаО; строительный песок Асиновского месторождения Томской области с модулем крупности $M_k=1,5-2,0$; диатомит Инзенского месторождения, микрокремнезем – побочный продукт производства ферросилиция (г. Новокузнецк), содержащий 94-98 % SiO₂.

Таблица 1. Химический состав железосодержащего шлама водоочистки Томского водозабора (результаты сокращенного химического анализа)

Образец шлама	Массовое содержание, %							
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	п.п.п.
1	5,48	42,45	10,20	4,20	2,00	0,36	0,14	30,34
2	2,43	44,05	8,44	2,80	4,90	0,57	0,21	20,02

Образец 1 выделен при безреагентном коагулировании, образец 2 – с использованием флокулянта полиакриламида.

При проведении лабораторных исследований использовалась дистиллированная вода, а также водопроводная вода, удовлетворяющая требованиям ГОСТ 23732-79. Удельную поверхность железосодержащего шлама и полученных пигментов определяли на приборе NOVA 2200-е по низкотемпературной адсорбции азота. Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре ДРОН-3М (рентгеновская трубка БСВ-24 с CuK_α-излучением (2θ=10–90 град.). Термический анализ выполнялся на дериватографе системы TA Instruments (USA) марки SDT Q600 со скоростью нагрева исследуемых образцов 5–10 град./мин. Микроструктурные характеристики исходных веществ и синтезированных композиций определяли с помощью растрового электронного микроскопа Philips SEM 515, оснащенного микроанализатором EDAX Genesis. Кислотно-основные свойства материалов изучены с помощью pH-метра (pH-673M) со стеклянным электродом ЭСЛ-43-07. Разработана методика выделения железосодержащего шлама из воды для дальнейшей его переработки, включающая электрокоагуляцию и отстаивание.

Третья глава посвящена исследованию состава и свойств железосодержащего шлама водоочистки (ЖСШ) и разработке режимов электрохимической обработки, интенсифицирующей процесс его коагулирования и осаждения, поскольку для решения задачи утилизации ЖСШ его необходимо выделить и обезводить. Охарактеризованы условия, при которых шлам сушится и прокаливается для превращения в пигмент. Приведены результаты исследований протекающих при этом физико-

химических процессов. Как следует из результатов РФА, в качестве основной фазы в ЖСШ преобладают аморфные не закристаллизовавшиеся продукты. В виде кристаллической фазы идентифицируются в осадках кальцит ($d/n=0,3854; 0,3028; 0,2487; 0,1869$ нм), гетит и α -гидрогетит ($d/n=0,4168; 0,2450; 0,1690; 0,1570$ нм). ЖСШ не содержат токсичных элементов, способных ограничить применение этого техногенного сырья.

Установлены оптимальные режимы электрохимической обработки воды с помощью электрокоагуляторов с высокой энергоэффективностью, различающихся условиями воздействия. Устройства обеспечивают десятикратное увеличение скорости осаждения ЖСШ из промывной воды при оптимальном времени обработки 4 мин.

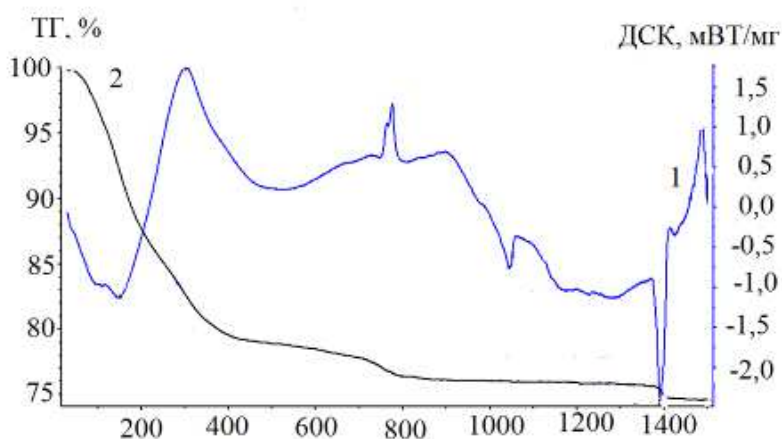
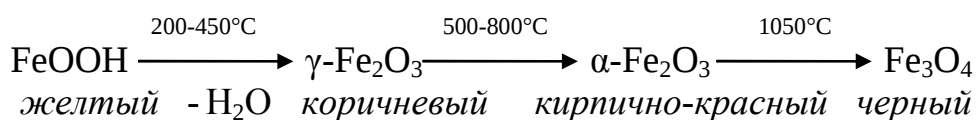


Рис. 1. Термограмма образца железосодержащего шлама: 1- кривая ДСК, 2- кривая ТГ

Элементный, фазовый состав и морфология минералов ЖСШ претерпевают изменения при обжиге, что сказывается на их окраске. Выявлены диапазоны температур, варьирование которых позволяет получить желтый, коричневый, кирпично-красный, и черный пигменты.



Разработан и экспериментально проверен способ получения железооксидных пигментов из шлама водоочистки путем его обжига в интервале температур 600...800 °С. Предложенная технологическая схема (рис. 2) имеет ряд существенных технических преимуществ перед другими способами получения пигментов, что позволило оформить заявку на изобретение «Способ получения железооксидных пигментов» (№ 2011125988) и заявку на полезную модель «Установка для получения железооксидных пигментов из шлама станции водоподготовки» (№ 2011145354).

Комплексом физико-химических методов анализа установлено, что в составе полученного кирпично-красного пигмента преобладающей фазой является α -гематит ($d/n= 0,3673; 0,2694; 0,2511; 0,2203; 0,1838; 0,1692; 0,1484; 0,1451$ нм). Отмечены также дифракционные всплески, характерные

для гидросиликата алюминия и калия $\text{KAlSiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($d/n=0,3948; 0,2917; 0,228$ нм), кинжиита $\text{Na}_3\text{Mn}_3\text{Mg}_2\text{Al}_2(\text{PO}_4)_6$ ($d/n=0,6192; 0,3021; 0,2917; 0,2855; 0,2694; 0,2579; 0,2383; 0,2203; 0,2044; 0,1957; 0,1911; 0,1804; 0,1638; 0,1484; 0,1348$ нм), хлор-апатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ ($d/n=0,3396; 0,2855; 0,2762; 0,2044; 0,1957; 0,1911; 0,1838; 0,1692; 0,1665$ нм).

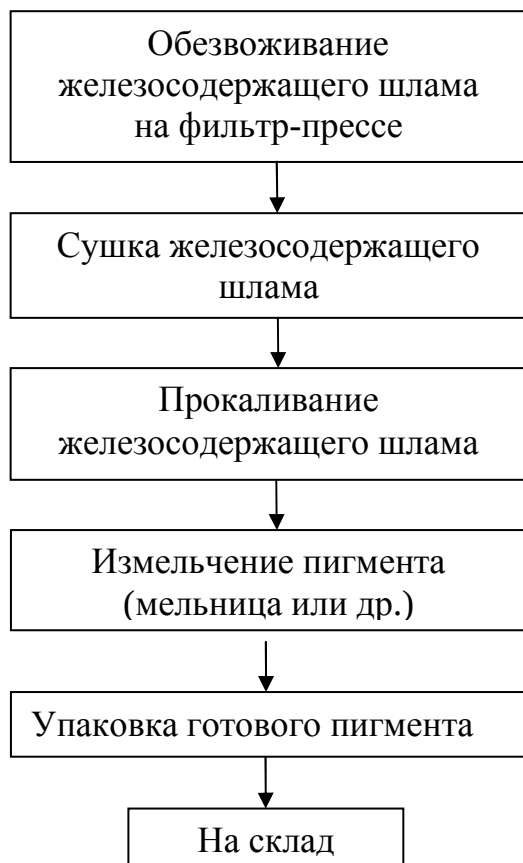


Рис.2. Технологическая схема получения железоксидных пигментов из шлама станции водоочистки

протонного кислотного центра ($\text{Fe}^{3+} \dots \text{OH}^- \text{H}^+$). Это обеспечивает гидрофильные свойства пигментов и перспективно для придания дополнительной прочности окрашенным строительным материалам.

Четвертая глава содержит результаты исследований по обоснованию и выбору составов и режимов обработки строительных материалов и изделий.

С целью проверки красящей способности полученного кирпично-красного пигмента и его влияния на прочность изделий готовили цементно-песчаные образцы с соотношением цемент:песок = 30:70, с содержанием пигмента 2 – 8 % от массы цемента. Установлено рациональное содержание пигмента – 4 %, позволяющее достичь высокой окрашивающей способности без снижения прочности. Пигмент с содержанием 4 % был использован при производстве объемно-окрашенных мелкоштучных изделий (тротуарной плитки и цветочных вазонов) на предприятии ООО «АкваТом». Испытания,

Размеры частиц пигмента составляют 124 нм. Мелкодисперсные частицы в сочетании с более крупными частицами наполнителей могут способствовать упрочнению структуры при использовании пигмента для получения объемноокрашенных бетонов и жидкостекольных композиционных материалов. Исследование физико-химических свойств кирпично-красного пигмента показали, что он полностью соответствует установленным требованиям на природный пигмент – железный сурик.

Изучение кислотно-основных свойств поверхности пигментов показало преобладание на поверхности первичных кислотных центров Льюиса. Поверхностный катион Fe^{3+} при гидратации поверхности прочно связывает OH^- группу воды, что приводит к образованию «вторичного»

проведенные в аккредитованном центре «Стромтест» ТГАСУ показали, что окрашенные железоксидным пигментом тротуарные плиты по прочности при сжатии соответствуют классу В20, имеют марку морозостойкости F200 и соответствуют требованиям ГОСТ 17608-91.

При получении жидкостекольных композиций исходные компоненты (наполнители, активные добавки, жидкое стекло) тщательно перемешивались до получения однородной массы. С помощью пресс-формы при давлении 15 МПа на гидравлическом прессе из полученной смеси формовали образцы. Количество образцов в каждой серии опытов составляло 8 шт. После сушки в воздушно-сухих условиях полученные образцы прокаливались в течение 1 ч. при температурах 200 – 700 °С. Готовые экспериментальные образцы исследовали на механическую прочность, водопоглощение и водостойкость по стандартным методикам. Для каждой серии полученных значений предела прочности при сжатии проводили статистическую обработку.

В первой серии образцов в состав сырьевой смеси входили строительный песок, жидкое стекло с силикатным модулем $m=3$ и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, полученный из шлама, который выполнял двойную роль: пигмента и наполнителя. Контрольные образцы выдерживались в воздушно-сухих условиях при температуре 25 °С, остальные прокаливали при 500 и 700 °С. Результаты эксперимента показали, что без обжига образцы не обладают водостойкостью ($K_{\text{водост.}}=0,1\dots0,2$). Лучшие результаты по физико-механическим показателям получены для образцов, прокаленных при 500 °С, с одинаковым содержанием пигмента и кварцевого песка (39,5 мас. %) при содержании жидкого стекла 20...21 мас. %. Полученные материалы имеют кирпично-красный цвет, обладают прочностью 49,6 МПа, водостойкостью ($K_{\text{водост.}}=0,9$).

Основной недостаток жидкого стекла, как вяжущего, состоит в том, что композиционные материалы на его основе без термообработки обладают низкой водостойкостью. Добавки, вводимые в состав силикатных масс, и химически реагирующие со щелочным силикатом, могут существенно влиять на свойства получаемых материалов. Повысить водостойкость изделий на основе жидкого стекла можно с помощью добавок оксида или гидроксида кальция. В этом случае начинают протекать обменные реакции жидкого стекла с этими соединениями с образованием нерастворимых гидросиликатов кальция и геля кремневой кислоты.

Во второй серии образцов в композиционных смесях использовали строительный песок, пигмент в количестве 3 мас. %, химически активные добавки (CaO , Ca(OH)_2 , диатомит, микрокремнезём) и жидкое стекло, взятые в определенном соотношении (табл.2). После подсыхания в воздушно-сухих условиях полученные образцы подвергали термообработке при 200 °С в течение 40 минут.

Важной задачей исследования являлось определение оптимального количества вводимого в сырьевую смесь CaO . Экспериментально установлено (табл.2), что лучшие показатели предела прочности при сжатии и водопоглощения получены для образцов, имеющих состав сырьевой смеси

№ 3 (масс. %): 83–песок, 13–ЖС (жидкое стекло), 3–пигмент, 1–СаО (что соответствует 15 % в смеси с безводным силикатом натрия). Увеличение содержания СаО в сырьевой смеси до 7 мас. % приводит к резкому снижению прочности.

Таблица 2. Влияние химически активных добавок в составе жидкостекольных композиций на физико-механические свойства силикатных материалов

№ смеси	Состав композиционной смеси, мас. %							Плотность, кг/м ³	Предел прочности при сжатии, МПа	Водопоглощение, %	Коэффициент водостойкости
	Песок	Пигмент	Оксид кальция	Гидроксид кальция	Диатомит	Микрокремне-зём	Жидкое стекло				
1	86	-	1		-	-	13	1695	25,8	21,4	0,84
2	86	-	-	1	-	-	13	1563	22,8	22,2	0,77
3	83	3	1		-	-	13	1672	33,5	19,9	0,79
4	83	3	-	1	-	-	13	1605	25,2	20,4	0,74
5	82	3	1		1	-	13	1654	35,5	19,3	0,86
6	82	3	1		-	1	13	1665	37,2	18,5	0,82

Согласно выдвинутой гипотезе можно предположить, что взаимодействие жидкого стекла с оксидом кальция протекает по уравнению $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2 + \text{CaO} + (n+5)\text{H}_2\text{O} = \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + 2\text{Si}(\text{OH})_4 + 2\text{NaOH}$

Из уравнения следует, что коэффициент стехиометрического взаимодействия, определяемый мольным отношением $n(\text{CaO})/n(\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2)$ равен 1. Согласно стехиометрическим расчетам 19 % СаО должны вступить в реакцию с 81 % $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$. Проведенный эксперимент показал, что оксид кальция необходимо вводить в недостатке в количестве 15 % в составе смеси с безводным силикатом натрия, что соответствует 1 % в составе сырьевой смеси и коррелируется с экспериментальными данными табл. 2. При этом коэффициент нестехиометрического взаимодействия равен $K_{\text{нестех.}} = n(\text{CaO})/n(\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2) = 0,79$. В этих условиях скорость протекания обменной реакции будет более замедленной и возможно получение низкоосновных гидросиликатов кальция С-S-H (I) и кремнегеля, обладающего вяжущими свойствами. При $K_{\text{нестех.}} > 1$ оксид кальция, находящийся в избытке, будет разрушать образующийся кремнгель, что приведёт к снижению прочности структуры материала.

Результаты эксперимента (табл.2) показали предпочтительное использование СаО вместо $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в композиционной смеси. Дополнительное введение в композиционную смесь диатомита или микрокремнезема в количестве 1 мас. % приводит к увеличению предела прочности при сжатии с 33,5 до 35,5 и 37,2 МПа и коэффициента водостойкости с 0,79 до 0,86 и 0,82 соответственно.

Установлено, что снижение модуля жидкого стекла с 3 до 2,5 практически не изменяет предел прочности при сжатии у экспериментальных образцов. При дальнейшем снижении модуля до 1,5 предел прочности увеличивается на 12 % (рис. 3), что связано с уменьшением вязкости раствора силиката натрия и, соответственно, с уплотнением прослойки кремнегеля и, как следствие, с увеличением плотности и прочности готового изделия. Наблюдаемый качественный скачок вблизи модуля 2,5 можно объяснить изменением структуры кремне-кислородного каркаса: при снижении содержания SiO_2 трехмерная структура полимерного аниона со звеном $(\text{Si}_3\text{O}_7)^{2-}$ сменяется на ленточную структуру со звеном $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ и далее при росте концентрации катиона-модификатора – на цепочечную структуру полимерного аниона со звеном $(\text{SiO}_3)^{2-}$.

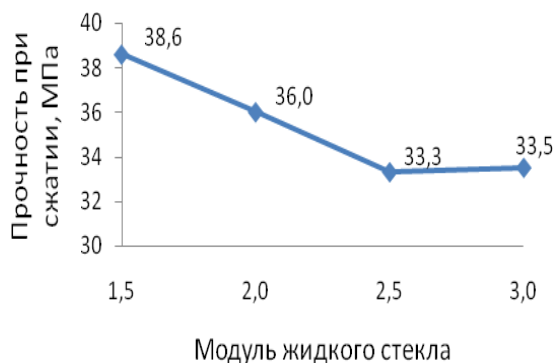


Рис. 3. Зависимость предела прочности образцов от силикатного модуля жидкого стекла.

В пятой главе приведены результаты исследования физико-химических процессов, протекающих при твердении вяжущих, полученных на основе жидкого стекла. Для более глубокого понимания физико-химических процессов, протекающих в процессе синтеза ГСК, изучены модельные системы $\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (1) и $\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{тв.})}-\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (2), приготовленные перемешиванием смеси CaO или $\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{тв.})}$ с жидким стеклом, взятых с $K_{\text{нестех.}}=0,79$ и суточным выдерживанием при комнатной температуре. По совокупности полученных данных РФА и ДТА идентифицированы продукты безавтоклавного низкотемпературного синтеза и выявлены условия, при которых эффективность его максимальна, а формирующиеся фазы обеспечивают вяжущие свойства.

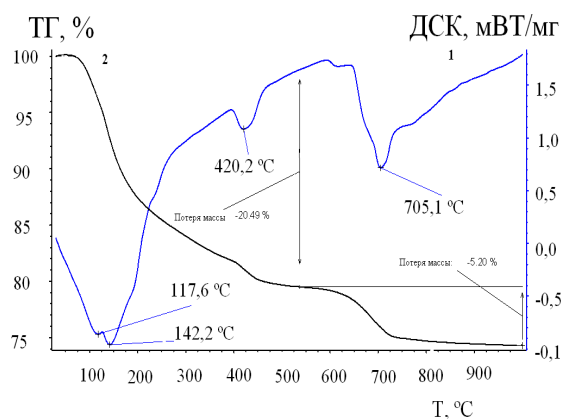


Рис.4 . Термограмма системы $\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$: 1- кривая ДСК, 2- кривая ТГ

В системе $\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (рис.4) в интервале температур от 20 до 220 °C наблюдается значительный эндоэффект с двумя максимумами (–) 118 °C и 142 °C, сопровождающийся резким уменьшением массы на 17 %. Первый пик соответствует удалению связанной воды при дегидратации гидросиликата кальция, второй – обезвоживанию геля кремневой кислоты. Эндоэффекты (–) 420 °C и 705 °C можно отнести к реакциям разложения остаточного количества $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и CaCO_3 , соответственно.

Результаты термического анализа подтверждаются данными РФА (рис. 5).

На рентгенограммах модельных систем кроме фаз кальцита ($d/n=0,3834$; $0,3028$; $0,2494$; $0,2088$; $0,1909$; $0,1870$; $0,1520$, нм) и портландита ($d/n=0,4912$; $0,3106$; $0,2626$; $0,1788$; $0,1551$; $0,1321$, нм) наблюдаются рефлекссы, характерные для плохо

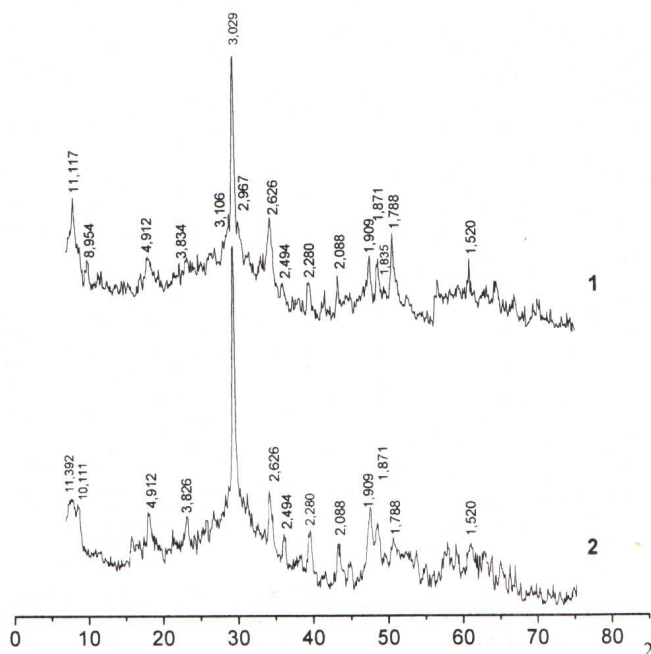


Рис. 5. Дифрактограммы исследуемых модельных систем $\text{CaO-Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (1); $\text{Ca(OH)}_{2(\text{TB.})} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (2), (Å)

дифракционные всплески, присущие ГСК тоберморитовой группы: $d/n=0,1112$; $0,8954$; $0,2967$; $0,2703$; $0,2280$; $0,2152$; $0,2010$; $0,1835$; $0,1373$, нм.

Исследование морфологии поверхностей и сколов образцов (рис.6, 1-а, б) показало, что в случае системы (1) наблюдаются два вида частиц:

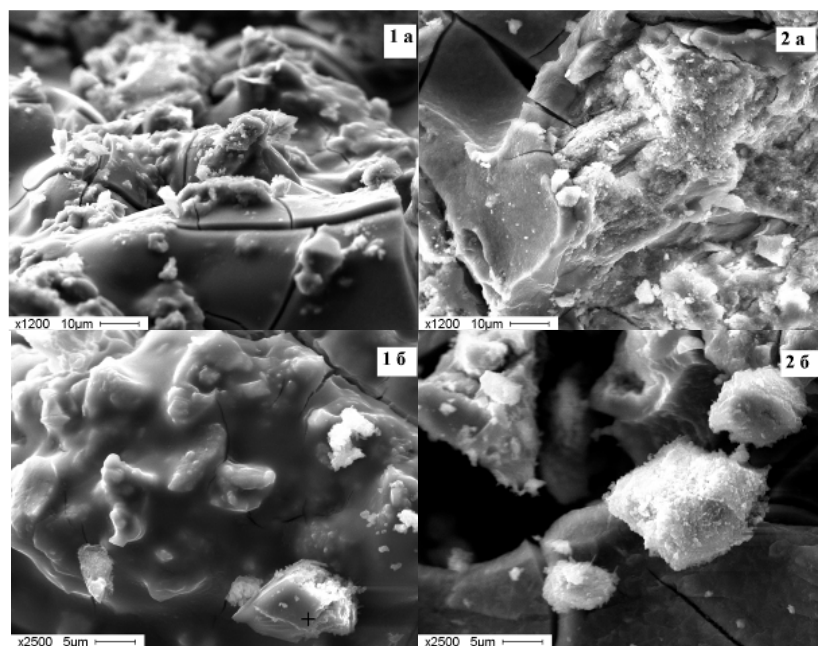


Рис.6. Микрофотографии поверхности скола затвердевших материалов на основе модельных систем $\text{CaO-Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (1) и $\text{Ca(OH)}_{2(\text{TB.})} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (2)

агломераты из более мелких частиц и пластинчатые кристаллические образования со слоистой структурой. С помощью микроанализа элементного состава и результатов РФА установлено, что агломераты представляют собой скопления ГСК, CaCO_3 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$, а пластинчатые частицы – кальций натриевый гидросиликат состава $\text{Na}_2\text{Ca}[\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с гиrolитоподобным строением.

На поверхности скола образца на основе системы $\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{тв.})} - \text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (рис. 6, 2а, б) прослеживаются высокодисперсные бесформенные скопления еще более мелких частиц, представляющих собой ГСК, CaCO_3 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$. В незначительном количестве встречаются более крупные глобулярные образования, являющиеся, по-видимому, также ГСК.

Исследованы физико-химические свойства образцов жидкостекольных композиционных материалов, приготовленных из песка с добавлением пигмента и негашеной извести. Наиболее детально рассмотрены образцы, имеющие основной состав (мас. %) сырьевой смеси: 83–песок, 13–ЖС, 3–пигмент, 1– CaO (термообработка при 200 °С), у которых оказались лучшие показатели прочности и водостойкости.

Исследование микроструктуры такого образца (рис.7) показало наличие на поверхности скола частиц песка (1), пигмента (2), покрытых гелеобразными продуктами и пластинчатых кристаллов ГСК (3).

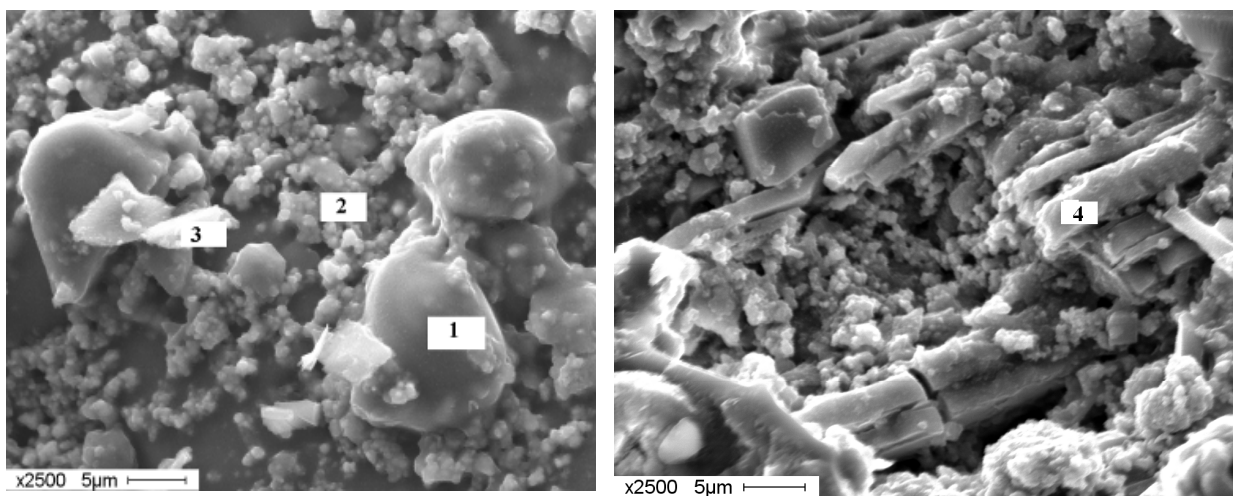


Рис.7 . Микрофотографии поверхности скола образца состава (мас. %) сырьевой смеси: 83–песок, 13–ЖС, 3–пигмент, 1– CaO ; термообработка при 200 °С

На другой микрофотографии (рис. 7) видны нитевидные кристаллы (4) диаметром до 2 мкм. Проведенный микроанализ элементного состава последних позволил предположить, что это калиево-алюминиевый гидросиликат $\text{KAl}_3\text{Si}_7\text{O}_{24}\text{H}_{11}$ идентичный по составу и близкий по структуре полевоому шпату. Вероятно, этим объясняется повышенная водостойкость исследуемых жидкостекольных систем и полученных из них композиционных материалов. Из всех компонентов сырьевой смеси алюминий был обнаружен только в составе пигмента, что указывает о переходе ионов алюминия из пигмента в состав новообразований.

На основе полученных экспериментальных данных можно предположить следующий механизм происходящих превращений при введении CaO в состав сырьевой смеси:

1. **Стадия образования иона Ca^{2+} .** Оксид кальция взаимодействует с водой жидкого стекла, связанной водородными и донорно-акцепторными связями, с образованием гидроксида кальция, при диссоциации которого образуется ион кальция:



2. **Стадия химического взаимодействия иона Ca^{2+} с жидким стеклом.**

Образующийся ион кальция разрушает трехмерную структуру полимерного силикатного иона $(\text{Si}_3\text{O}_7)^{2-}$ жидкого стекла и химически взаимодействует с жидким стеклом, частично замещая натрий. При этом протекает несколько параллельных и последовательных реакций с образованием кальций натриевого гидросиликата, низкоосновных гидросиликатов кальция тоберморитовой группы и кремнегеля (рис.9). Возможная структурная формула кальций натриевого гидросиликата определена, руководствуясь принципами, предложенными В.К. Козловой, и полученными данными о его составе, исходя из того, что вся вода в этой фазе находится в гидратной форме.

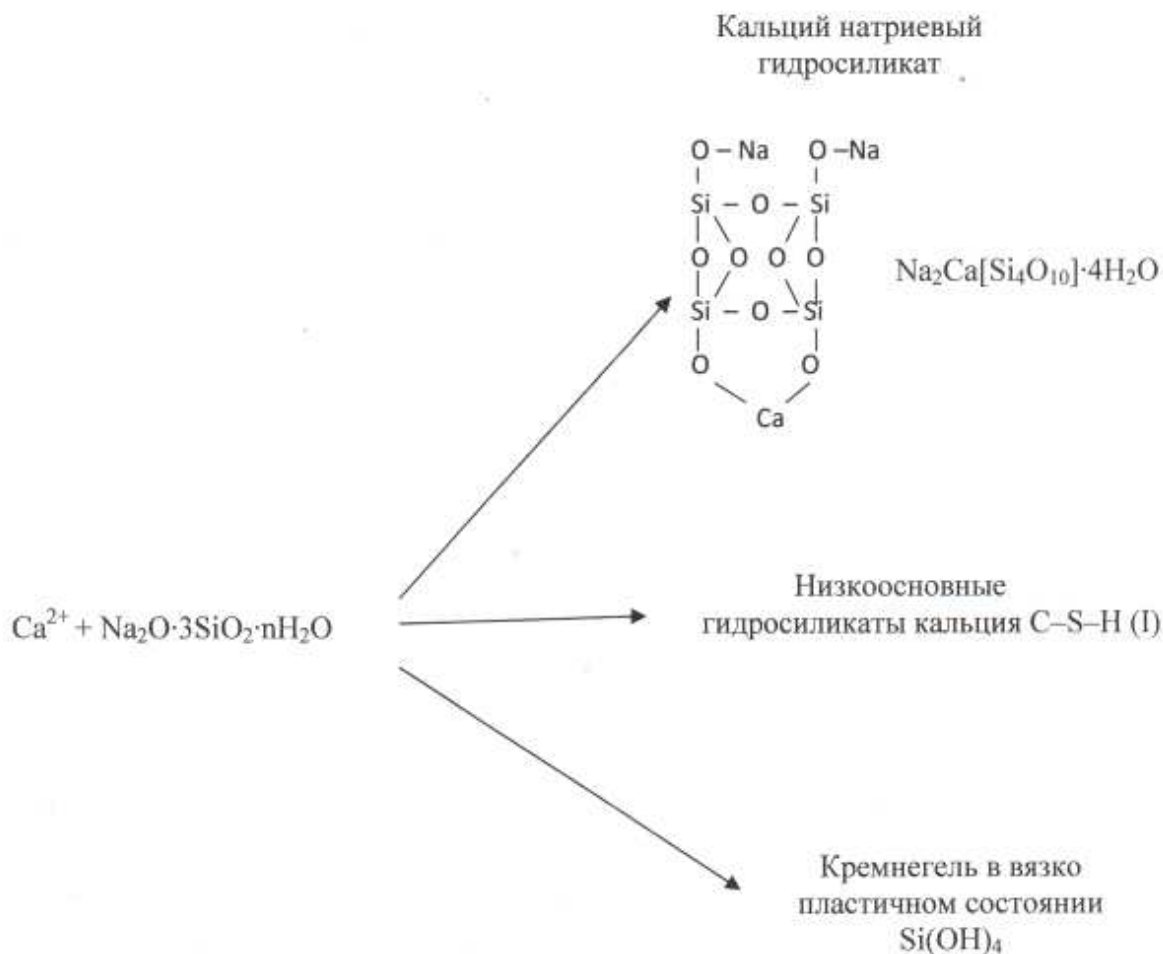


Рис.9. Схема механизма превращений в системе $\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

3 Стадия твердения композиционной смеси.

Образующиеся пластинки и чешуйки низкоосновного ГСК, кристаллы кальция натриевого гидросиликата и кремнеземистый гель откладываются на поверхности частиц песка и пигмента, склеивают их между собой, что способствует упрочнению системы в целом.

4 Стадия термообработки. Термообработка при невысоких температурах ускоряет дегидратацию и процессы формирования структуры образующихся материалов.

Частицы пигмента, входящие в состав композиционной смеси, благодаря своему малому размеру (124 нм), равномерно распределяясь по всему объему изделия, адсорбируют на своей поверхности кремнегель, выступая в роли центров кристаллизации, что оказывает положительное влияние на увеличение прочности изделий.

Формирование кристаллизационной структуры композиционного материала можно описать в виде приведенной ниже схемы (рис. 10).

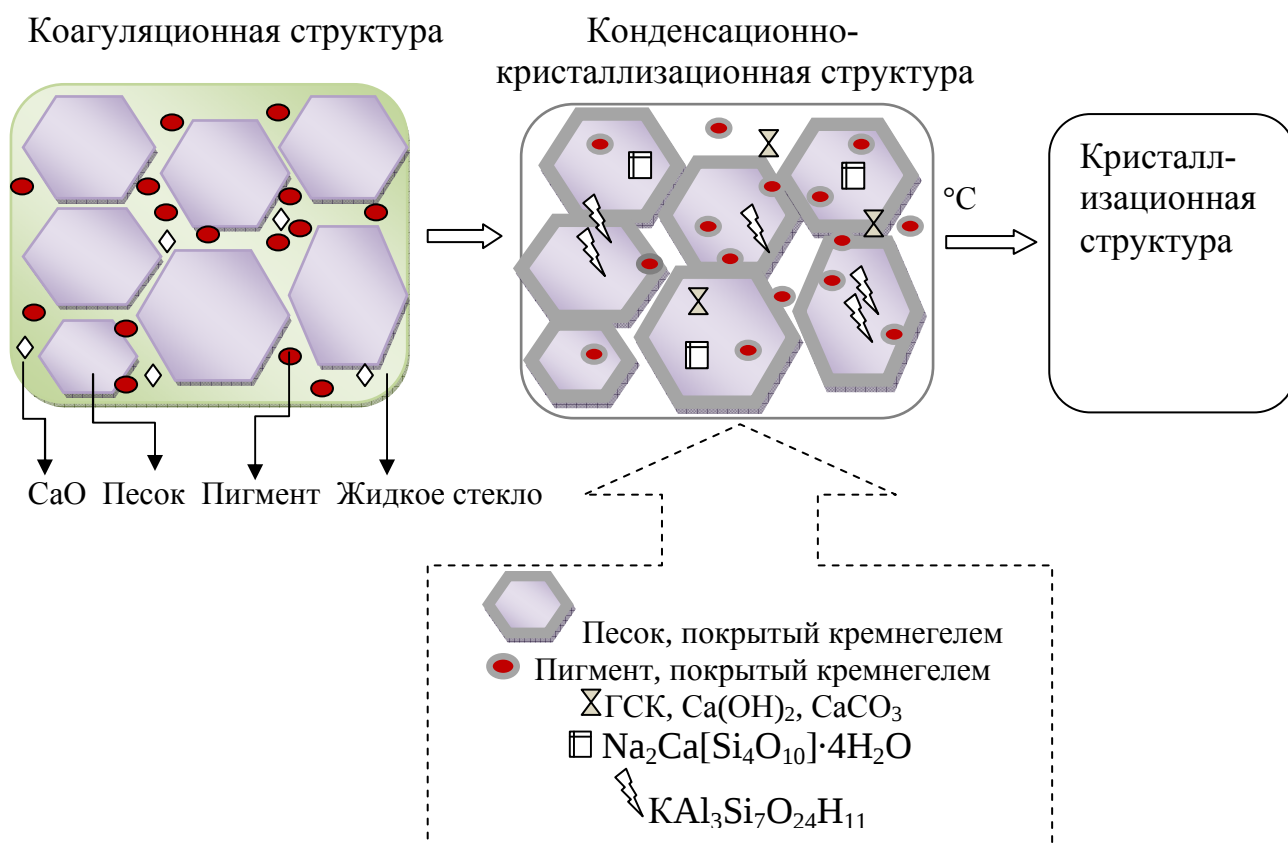


Рис.10. Схема формирования кристаллизационной структуры композиционного материала

Каркас коагуляционной структуры составляют частицы песка (83%). В состав порового вещества (17%) входят жидкое стекло, частицы пигмента и оксида кальция. При взаимодействии жидкого стекла с пигментом и оксидом кальция формируется конденсационно-кристаллизационная структура, включающая частицы песка и пигмента, покрытые кремнегелем в вязко-

пластичном состоянии, образующиеся низкоосновные ГСК, а также кальций-натриевые и калий-алюминиевые гидросиликаты. Их совокупность составляет единую систему взаимосвязанных частиц, обеспечивающую прочность изделия. Дальнейшая термообработка приводит к формированию кристаллизационной структуры.

Полученные в работе экспериментальные результаты послужили основой для разработки технологической схемы получения жидкостекольных композиционных материалов (рис.11).



Рис. 11. Технологическая схема получения жидкостекольных композиционных материалов с использованием пигментов на основе шламов водоочистки

Предложенная технология может быть использована при получении композиционных материалов для изготовления строительных кирпичей, блоков, плиток, и т.д. К достоинствам предложенной разработки следует отнести низкие энергозатраты и утилизацию твердых отходов производства.

Основные выводы

1. При прокаливании железосодержащего шлама в интервале температур 600...800 °С могут быть получены железоксидные пигменты коричневого и кирпично-красного цвета. На поверхности обоих пигментов преобладают первичные кислотные центры Льюиса. Пигмент кирпично-красного цвета практически полностью соответствует установленным требованиям на природный пигмент – железный сурик. Технологическая схема получения железоксидных пигментов из шлама

- водоочистки имеет ряд существенных экономических и технических преимуществ перед другими способами получения пигментов.
2. Введение пигмента кирпично-красного цвета в количестве 4-5 % в цементно-песчаную смесь на основе серого цемента позволяет получить образцы, имеющие насыщенный светло-красный цвет и удовлетворяющие нормативным требованиям на прочность.
 3. Разработаны составы жидкостекольных композиционных строительных материалов на основе строительного песка и полученного пигмента, а также с добавлением химически активных добавок (CaO , Ca(OH)_2 , диатомита, микрокремнезёма). Полученные материалы имеют кирпично-красный цвет, обладают высокой прочностью и водостойкостью.
 4. При использовании в композиционной смеси в качестве наполнителей песка и пигмента лучшие результаты по физико-механическим показателям получены для образцов с одинаковым содержанием наполнителей в количестве 39,5 мас. % и соответственно введением в смесь 21 мас. % жидкого стекла с силикатным модулем $m=3$. Оптимальная температура прокаливания образцов $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, что обеспечивает: водопоглощение – 11,6 %, прочность при сжатии – 49,6 МПа, коэффициент водостойкости – 0,9.
 5. Введение в жидкое стекло сухого CaO резко замедляет диффузионные процессы и ионный обмен между реагирующими компонентами смеси, благодаря чему образуются низкоосновные гидросиликаты кальция C–S–H (I) и гидросиликат состава $\text{Na}_2\text{Ca}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, имеющий гиролитоподобное строение, а также кремнегель в вязко пластичном состоянии, обладающий вяжущими свойствами.
 6. Добавление в композиционную смесь химически активной добавки CaO позволяет получить прочные ($R_{\text{сж}}=33,5\text{ МПа}$) и водостойкие ($K_{\text{водост}}=0,8$) образцы композиционных материалов, а также снизить расход жидкого стекла и температуру обработки образцов. Оптимальный состав сырьевой смеси (мас. %): 83–песок, 13–жидкое стекло, 3–пигмент, 1– CaO , термообработка при $200\text{ }^{\circ}\text{C}$.
 7. Дополнительное введение в композиционную смесь 1 мас. % диатомита или микрокремнезема приводит к увеличению предела прочности при сжатии с 33,5 до 35,5 и 37,2 МПа и коэффициента водостойкости с 0,79 до 0,86 и 0,82 соответственно. Аморфный кремнезем вступает в реакцию со щелочью, выделяющуюся при реакции обмена с CaO , с образованием силиката натрия, что приводит к дополнительному упрочнению структуры изделия.
 8. Снижение модуля жидкого стекла в композиционной смеси с 3,0 до 1,5 увеличивает предел прочности при сжатии у экспериментальных образцов на 12 %, что связано с уменьшением вязкости раствора силиката натрия и, соответственно, уменьшением прослойки кремнегеля в готовой композиции.
 9. Частицы железоксидного пигмента, вводимые в состав реакционной смеси в количестве 3 мас. %, равномерно распределяются по её объему и

адсорбируют на своей поверхности продукты обменной реакции и выступают в роли центров кристаллизации этих продуктов, что положительно сказывается на прочности изделий.

**Основные положения и результаты диссертационной работы
изложены в следующих публикациях:**

В изданиях, рекомендованных ВАК РФ

1. О.Д. Лукашевич, **Н.Т. Усова**, И.В. Барская. Комплексное решение технологических проблем очистки сточных вод и утилизации железосодержащих осадков станций водоподготовки // Вестник ТГАСУ. – 2009. – №1. С. 153–158.

2. Станкевич К.С., **Усова Н.Т.**, Лукашевич О.Д. Выделение и утилизация отходов водоподготовки Томского водозабора // Использование и охрана природных ресурсов в России. – 2010. – № 3. – С. 12–15.

3. **Н.Т. Усова**, О.Д. Лукашевич, Л.В. Герб, О.Ю. Гончаров. Утилизация отходов водоподготовки станций обезжелезивания // Вестник ТГАСУ. – 2011. – №2. С.113-123.

4. **Н.Т. Усова**, В.А. Кутугин, В.А. Лотов, О.Д. Лукашевич. Композиционные материалы на основе высокожелезистого шлама водоподготовки // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Том 319, №3. С.36–39.

В общероссийских журналах

5. Лукашевич О.Д. , Барская И.В., **Усова Н.Т.** Интенсификация осаждения и утилизация железистых осадков промывных вод скорых фильтров // Вода: технология и экология. – 2008. – № 2. – С. 30–41.

6. Лукашевич О.Д, **Усова Н.Т.** Физико-химические процессы, протекающие в природных условиях и при очистке природных и сточных вод // Вода: технология и экология. – №1. – 2009. С. 3-12.

7. Лукашевич О.Д, Зейле Л.А., **Усова Н.Т.** Химия и водно-экологические проблемы. // Вода: технология и экология. Проблемы и решения. – 2008. – №4. – С. 13-18

8. О.Д. Лукашевич, **Н.Т. Усова**, В.А. Кутугин, В.А. Лотов. Использование вторичных продуктов водоподготовки в производстве железооксидного пигмента для строительных материалов // Вода: технология и экология. Проблемы и решения. – 2011. – №2. – С. 30-38.

В сборниках международных, всероссийских, региональных, отраслевых конференций

9. Лукашевич О.Д, **Усова Н.Т.**, Барская И.В. Исследование и утилизация осадков, образованных при очистке подземных вод, для производственных и питьевых нужд // Тез. докл. отрасл. научно-технической конференции «Технология и автоматизация атомной энергетики и промышленности» – Северск. – 2008 г. – С.94.

10. Малиновская Т.Д., Лукашевич О.Д, Лысак И.А., Смирнова Г.В., **Усова Н.Т.** Наноэффекты в технологиях очистки природных и сточных вод // Региональная научно-техническая конференция, посвященная 15-летию

общеобразовательного факультета ТГАСУ: сб. статей. – Томск: Изд-во Том. гос. архит.-строит. ун-та. 2008. – С.429 – 435.

11. О.Д. Лукашевич, **Н.Т. Усова**. Интенсификация выделения железистых осадков промывных вод скорых фильтров Томского водозабора. // Технология и автоматизация атомной энергетики и промышленности: Материалы отраслевой научно-технической конференции. – Северск: Изд.СТИ НИЯУ МИФИ. – 2010. – С. 192.

12. **Н.Т. Усова**. Выделение и утилизация отходов водоподготовки Томского водозабора. // Современные техника и технологии: Сб. трудов XVI Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. В 3т.– Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – Т. 3. – С. 442.

13. Бурцев А.В., Станкевич К.С., **Усова Н.Т.** Выделение и утилизация железа из природных и сточных вод. // Материалы 56 научно-технической конференции студентов и молодых ученых. Томск: – Томск: Изд-во Том. гос. архит.-строит. ун-та. 2010. – С.334–336

14. Лукашевич О.Д, **Усова Н.Т.** Получение цветных цементов из отходов водоподготовки // Технология и автоматизация атомной энергетики и промышленности: Материалы Отраслевой научно-технической конференции, 16-20 мая 2011г., Северск: Изд-во СТИ НИЯУ МИФИ.– 2011. – С. 173.

15. **Н.Т. Усова**, В.А. Кутугин, О.Д. Лукашевич, Н.Е. Торопков. Получение цветных цементов на основе железоксидных отходов и исследование их свойств. // Химия и химическая технология: Материалы I Международной Российско-Казахской конференции, Томск: Изд-во Томского политехнического университета. – 2011. – С. 877.

16. **Н.Т. Усова**, Н.Е. Торопков. Утилизация вторичного сырья водоподготовки. // Материалы 57 научно-технической конференции студентов и молодых ученых. Томск: – Томск: Изд-во Том. гос. архит.-строит. ун-та. – 2011. – С.392-394.

Заявки на патенты РФ

17. Заявка 2011125988 Способ получения железоксидных пигментов МПК 7 C09C1/24 приоритет23.06.2011 / Лукашевич О.Д., Усова Н.Т., Герб Л.В., Гончаров О.Ю.

18. Положительное решение от12.01.12 о выдаче патента на полезную модель по заявке 2011145354 МПК (2006.01) C09C1/24. приор. 08.11.2011. Установка для получения железоксидного пигмента из шлама станции водоподготовки / Лукашевич О.Д., Усова Н.Т., Кутугин В.А., Торопков Н.Е.