

Нагорний А.О., канд. техн. наук, доцент

ЕНЕРГОЗБЕРІГАЮЧА ЕКОЛОГІЧНО ЧИСТА ТЕХНОЛОГІЯ КРЕМНЕЗЕМНИХ БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків

Ключові слова: кремнезем, колоїдна фаза суспензії, в'язучі властивості, міцело-кластерні асоціати, будівельні матеріали, міцність на стиск, теплопровідність, енерговитрати.

Традиційні штучні будівельні та інші матеріали, що є створені на основі кремнезему, такі як, цементи та бетони, вогнетриви, силікатні стекла, груба і тонка кераміка та інші, мають величезне значення в житті людини. За масштабами виробництва вони посідають першу сходинку, а у кількісному відношенні випереджають продукцію металургійної та паливної промисловості. Кремнезем належить до найбільш розповсюджених речовин на Землі. Літосфера містить 58,3 % SiO_2 , а у вигляді самостійних порід (кварц, опал, халцедон) майже 12 %. В той же час, кремнезем можна зустріти й у розчиненому у воді стані в багатьох рослинах та живих організмах, де він відіграє важливу роль у забезпеченні перебігу життєвих процесів.

Інтенсивний розвиток науки і техніки пов'язаний з отриманням та застосуванням різноманітних кластерних, колоїдних, мікрогетерогенних форм кремнезему з розвинутою поверхнею – золів, гелів та ультрадисперсних порошків. Широке використання вже знайшли кремнійвміщуючі адсорбенти, носії активної фази у каталізі, армовані волокна для полімерних матриць, адсорбенти та носії для газової хроматографії та інші. Цікавим є технологічний метод модифікування поверхні дисперсного кремнезему щодо можливості керувати адсорбційними властивостями та технологічними параметрами композитів, що синтезуються [1–3, 5].

Для висвітлення механізмів адсорбції, адгезії, зв'язування та цементування формуючих матеріалів важливо вивчити природу взаємодії різноманітних речовин з поверхнею кремнезему. В усіх подібних процесах головними чинниками є геометрія структури і хімія поверхні часток кремнезему [1, 3, 4].

Для виробництва будівельних матеріалів пропонується технологія, яка ґрунтується на здатності силікоксанових зв'язків $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ деструктуруватись як під час механічного диспергування кварцу у воді, так і внаслідок утворення гідроксильних комплексів з одночасним підвищенням координаційного числа кремнію до 5–6 за збільшення рН середовища [5].

За безперервного подрібнення кварцу у млинах об'ємом 7 м^3 , температура суспензії сягає $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Разом з цим концентрація вільних протонів (і відповідно, гідроксильних груп) в 1 см^3 води зростає на порядок і становить $4,7 \cdot 10^{14}$ [7].

За таких умов адсорбція води поверхневими атомами відбувається за донорно-акцепторним механізмом, а також за рахунок послаблюючої дії водневих зв'язків, як показано на рис. 1. Така взаємодія OH^- -груп і d-орбіталей кремнію сприяє аморфізації поверхневого шару ультрадисперсних часток кремнезему та утворенню (за участі міцело-кластерних асоціатів) гідрозоллю – колоїдної фази гідросуспензії (рис. 2).

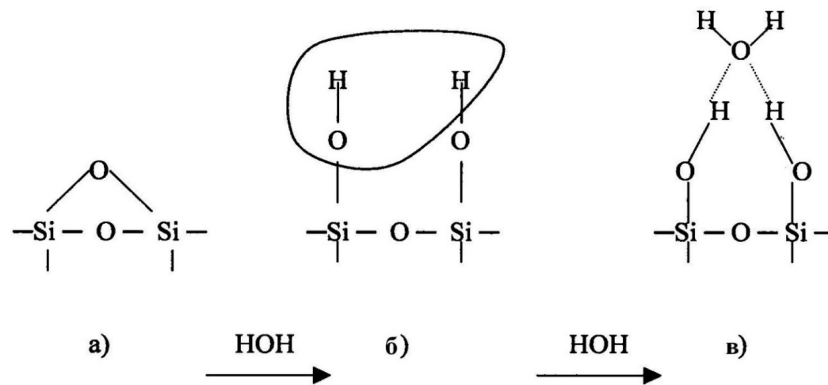


Рисунок 1 – Адсорбція води поверхнею кремнезему: а) дегідратована поверхня; б) «хімічно» адсорбована вода; в) «фізично» адсорбована вода

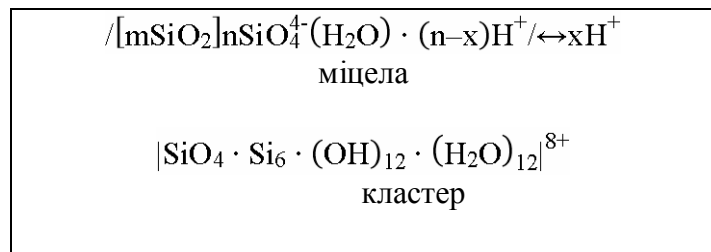


Рисунок 2 – Міцело-кластерні асоціати гідрозолу кремнезему

Пріоритетним параметром розробленої технології є колоїдна фаза суспензії, що утворюється під час подрібнення кварцового піску у водному середовищі. Колоїдна фаза сприяє тиксотропно-дилатантному характеру течії, ініціює адгезійні властивості гідросуспензії, обумовлює її зв'язуючу та цементуючу дію за механізмом: золь – гель – ксерогель [5, 6].

Такі властивості притаманні гідросуспензіям кварцового піску вже за вмісту в них 1 % колоїдної фази. Дисперсність мінеральної частини колоїдної фази характеризується присутністю часток розміром від 200 нм і менше з питомою поверхнею 250–270 м²/г. Це складає майже 50 % усієї питомої поверхні гідросуспензій [7]. Присутність у суспензії часток з такою питомою поверхнею збільшує не тільки посадкову площу, але й кількість активних центрів на ній, що сприяє імплантації реагентів груп (ОН⁻, [SiO₄]⁴⁻). Для SiO₂ властиве утворення кислотних льюїсівських центрів внаслідок наявності вакантних орбіталей з високою енергією спорідненості до пари електронів [5].

В'язкість і напруження зсуву таких суспензій під впливом механічної обробки знижуються. Це обумовлює високу рухомість напівсухих (вологість 7–9 %) формувальних мас із вмістом майже 30 % суспензії під час їх підготовки, а також формування виробів. Разом з цим, підвищена швидкість подрібнення піску забезпечує високу продуктивність та скорочення часу технологічного процесу, а саме період від початку помелу піску до виходу готового виробу не перевищує 13 годин [6, 7].

Внаслідок подрібнення кварцового піску об'ємна доля твердої фази збільшується до 0,70 за температури 60–70 °С та вологості суспензії 14–15 %. Такі умови сприяють утворенню колоїдного компонента, який обумовлює в'язучі властивості та знижує в'язкість суспензії. Початкове значення рН суспензії кварцового піску становить 11,0–

11,5, а вже після помелу – 7,5. Це пояснюється частковим розчиненням кристалічного кремнезему і утворенням різних форм полікремнієвих кислот, внаслідок чого підвищується вміст колоїдного компонента та збільшується міцність на стиск суспензій, як показано на рис. 3.

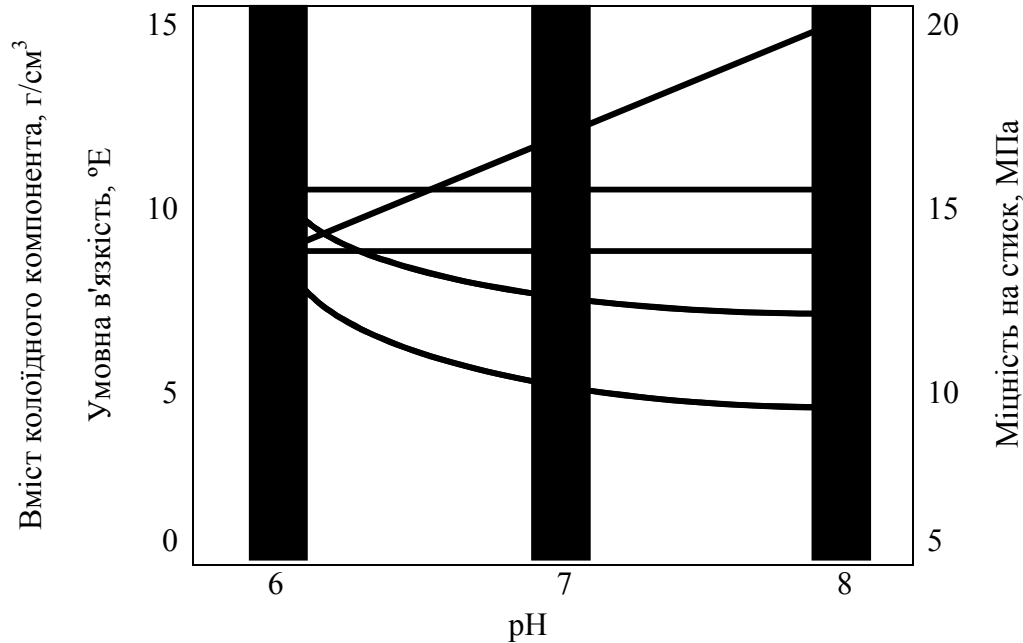


Рисунок 3 – Властивості гідродисперсій та відлинок після сушіння за 100 °С в залежності від pH суспензій кварцового піску: ■ – умовна в'язкість; ● – вміст колоїдного компонента (часток розміром < 0,2 мкм); ▲ – міцність на стиск

ІЧ-спектр твердої фази суспензії кварцового піску після мокрого помелу (рис. 4) в інтервалі частот 400–1200 см⁻¹ є типовим для кристалічного кварцу та водного аморфного кремнезему. Аморфізація поверхні часток підтверджується також даними рентгенофазового аналізу. Важливу інформацію дає ділянка спектра 2900–3500 см⁻¹. Якщо частота 1640 см⁻¹ належить коливанням вільної води, то поглинання, що відповідають частотам 2450, 3000, 3450, 3525 см⁻¹, пов'язані з появою на щойно утвореній поверхні поодиноких та віцинальних (спарених) груп ОН⁻, прилеглих до дефектних кремній-кисневих тетраедрів [8].

Таким чином, посилене поглинання у розглянутому інтервалі спектра свідчить про імплантацію гідроксильних груп на поверхні матеріалу після механічної активації. Втрати маси колоїдного компонента при нагріванні суспензії за даними термограми на рис. 5, складають 11–15 %. З цієї кількості 60–65 % припадає на частку фізичної води, решта – структурна вода, присутня у складі силанольних груп (Si-OH) і аквакомплексів.

Оскільки вміст колоїдного компонента у суспензії не перебільшує 1 %, відносно великі кількості таких силанольних груп не впливають на усадку та інші експлуатаційні характеристики відлинок з цієї суспензії, тобто під час нагрівання розміщення не відбувається. Разом з тим наявність у твердої фази суспензії імплантованого гідроксильного покрову та його стан обумовлюють в'язучу здатність таких суспензій [9].

Розроблений метод отримання в'язучих суспензій з кварцового піску є підгрунтям для створення малоенергоємних, ресурсощадних та екологічно чистих технологій матеріалів будівельного призначення [10]. Наведені у табл. 1 попередні розрахунки по-

казали, що паливно-енергетичні витрати на виробництво 1 000 одиниць умовної цегли, у порівнянні з керамічною цеглою, складають: для силікатних виробів – 70 %, для безвипалювальної цегли на в'язучій суспензії з кварцового піску – 35–40 %. [11]

Таблиця 1 – Енерговитрати на виробництво 1 000 одиниць умовної цегли

Витрати ресурсів на виробництво	Одиниці вимірювання	Тип виробів		
		керамічна цегла	силікатна цегла	безвипалювальна цегла на суспензії кварцового піску
Традиційне паливо	кг ум. палива	230,0	70,0	17,7
Електроенергія	кВт	80,0	45,8	70,0
Енерговитрати порівняно до керамічної цегли:	паливо	100,0	59,0	15,4
	електроенергія	100,0	57,0	88,0
Загальні енерговитрати порівняно до керамічної цегли	%	100,0	59,0	30,0

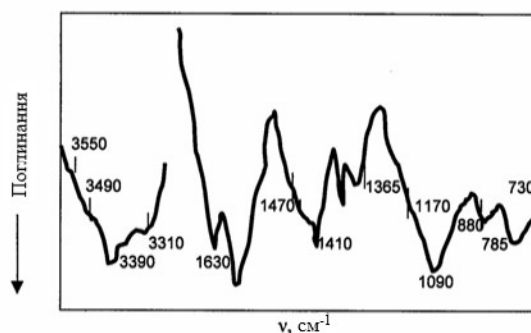


Рисунок 4 – ІЧ-спектр колоїдного компонента суспензії кварцового піску

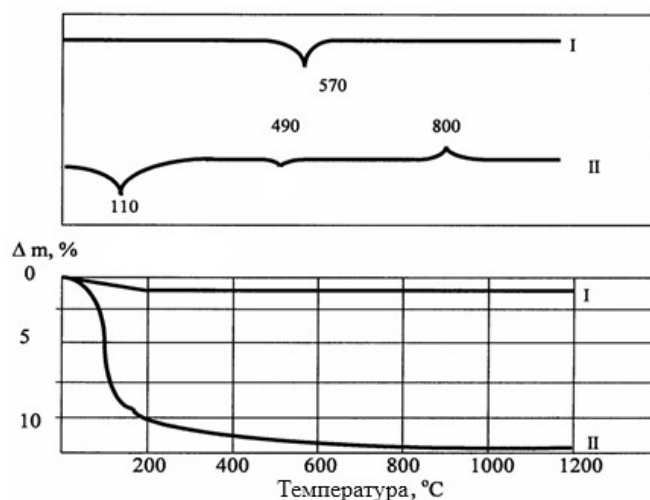


Рисунок 5 – Термограма кварцового піску (I) та колоїдного компонента після мокрого помелу піску (II)

Будівельна цегла на основі в'язучих суспензій кварцового піску розмірами $250 \times 120 \times 65$ мм, характеризується такими показниками: поруватість 9–16 %, водопоглинання 4,5–8,0 %, морозостійкість 15–60 циклів, міцність на стиск 100–150 кг/см², теплопровідність 0,8–1,1 Вт/(м·°C) [11].

Висновки. Запропонована технологія має низку переваг порівняно до традиційних технологій будівельних матеріалів, а саме: питомі енерговитрати є на 20 % меншими на відміну від використання в'язучого гідралічного типу – портландцементу або шлакопортландцементу; екологічна чистота технологічного процесу та готової продукції; висока продуктивність та гнучкість технологічного процесу, можливість його повної механізації та автоматизації; необмежені поклади та розповсюдження природної кремнеземної сировини, а також використання нескладного та некоштовного вітчизняного обладнання [10, 12].

Основним технологічним обладнанням є: механохімічний реактор з двома стабілізаторами, змішувач лопатевого типу, вібропрес з автоматом-укладачем виробів, сушильна камера тунельного типу з температурою сушильного агента 110–150 °C.

Досвід розвитку технології конструкційних матеріалів свідчить про те, що у порівнянні з традиційними, у матеріалів з ультрадисперсною структурою і розміром часток від 10 до 100 нм у декілька разів збільшується мікротвердість та в'язкість руйнування. Питома поверхня збільшується на порядок, проте температура спікання порошку знижується на 200–300 °C. Запропонована технологія виробництва матеріалів будівельного призначення відкриває один з перспективних напрямків у розвитку нанотехнологій – створення надтвердих і надміцних матеріалів для будівельної та інших галузей промисловості майбутнього.

Література

1. Metal, Ceramic and Polymeric Composites for Various Uses / Ed. by A. Riley. – Wilmington (USA): Scitus Academics, – 2017. – 314 p.
2. R.A. Flinn, P.K. Trojan. Engineering Materials and Their Applications. Fourth Edition, Houghton Mifflin Company, Boston: – 1990. – 1016 p.
3. T. Eguchi, J. Takita, J. Yoshitomi. Low-Cement-Bonded Castable Refractories. Taikabutsu Overseas, – 1989, 9 (1). – p. 10–25.
4. Kurdowski W. Cement and Concrete Chemistry / W. Kurdowski. – Heidelberg (DE): Springer Publ., – 2014. – 700 p.
5. Morrison S. R. The Chemical Physics of Surfaces / S. R. Morrison. – Springer US: New York, – 2013. – 438 p.
6. Геворкян Э. Современные композиционные материалы. Интегрированные технологии обработки материалов / Э. Геворкян, Г. Семченко. – Saarbrücken (Deutschland): Lambert Academic Publishing, – 2016. – 384 p.
7. J.E. Becker. Attrition Mill Fine Grinding of Advanced Ceramic Powders. Interceram, – 1987, 36 (6). – p. 55–57.
8. O. Henning. The Infrared Spectra of Minerals. Edited by V.C. Farmer, London: – 1974. – 570 p.
9. W.T. Bakker. Properties of Refractory Concretes. American Concrete Institute, Detroit, MI. – 1978. – p. 11–52.
10. Composite Materials: Design and Applications (3rd Edition) / Ed. by D. Gay. – Boca Raton (USA): CRC Press, – 2014. – 635 p.

11. Nagorniy A., Nemets I. Sand and water made products – a new greenpeace technology / Sammlung von wissenschaftlichen Werke des F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde. “16.ibausil”. – Weimar (Bundesrepublik Deutschland). – 2006, – В.2. – р. 445–450.

12. Пушкарьова К.К. Енергоресурсозберігаючі мінеральні в'язучі речовини та композиційні будівельні матеріали на їх основі / Пушкарьова К.К., Дворкін Л.Й., Шабанова Г.М. та інш. – К.: Задруга, 2014. – 272 с.

Bibliography (transliterated)

1. Metal, Ceramic and Polymeric Composites for Various Uses / Ed. by A. Riley. – Wilmington (USA): Scitus Academics, – 2017. – 314 p.

2. R.A. Flinn, P.K. Trojan. Engineering Materials and Their Applications. Fourth Edition, Houghton Mifflin Company, Boston: – 1990. – 1016 p.

3. T. Eguchi, J. Takita, J. Yoshitomi. Low-Cement-Bonded Castable Refractories. Taikabutsu Overseas, – 1989, 9 (1). – p. 10–25.

4. Kurdowski W. Cement and Concrete Chemistry / W. Kurdowski. – Heidelberg (DE): Springer Publ., – 2014. – 700 p.

5. Morrison S. R. The Chemical Physics of Surfaces / S. R. Morrison. – Springer US: New York, – 2013. – 438 p.

6. Gevorkjan E. Sovremennyye kompozicionnyye materialy. Integririvannyye tehnologii obrabotki materialov / E. Gevorkjan, G. Semchenko. – Saarbrücken (Deutschland): Lambert Academic Publishing, – 2016. – 384 p.

7. J.E. Becker. Attrition Mill Fine Grinding of Advanced Ceramic Powders. Interceram, – 1987, 36 (6). – p. 55–57.

8. O. Henning. The Infrared Spectra of Minerals. Edited by V.C. Farmer, London: – 1974. – 570 p.

9. W.T. Bakker. Properties of Refractory Concretes. American Concrete Institute, Detroit, MI. – 1978. – p. 11–52.

10. Composite Materials: Design and Applications (3rd Edition) / Ed. by D. Gay. – Boca Raton (USA): CRC Press, – 2014. – 635 p.

11. Nagorniy A., Nemets I. Sand and water made products – a new greenpeace technology / Sammlung von wissenschaftlichen Werke des F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde. “16.ibausil”. – Weimar (Bundesrepublik Deutschland). – 2006, – В.2. – р. 445–450.

12. Pushkarova K.K. Enerhoeresursozberihaiuchi mineralni viazhuchi rehovyny ta kompozytsiini budivelni materialy na yikh osnovi / Pushkarova K.K., Dvorkin L.Y., Shabanova H.M. ta insh. – K.: Zadruha, 2014. – 272 p.

УДК 666.968: 666.974.2

Нагорний А.О., канд. техн. наук, доцент

**ЕНЕРГОЗБЕРІГАЮЧА ЕКОЛОГІЧНО ЧИСТА ТЕХНОЛОГІЯ
КРЕМНЕЗЕМНИХ БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ**

У промисловості будівельних матеріалів найбільш широко використовуються керамічна і силікатна цегла. Високе енергоспоживання та деякі екологічні проблеми

роблять їх виробництво все дорожчим. Зростаючий ринок будівельних робіт і постійне розширення об'єктів нерухомості збільшує попит на дешеві та нові матеріали з бажаними характеристиками.

В результаті багаторічних інтенсивних наукових досліджень з'явилася практична можливість запропонувати альтернативну і унікальну технологію виробництва продуктів на основі піску і води (цегла, стінова, підлогова і покрівельна плитка, сантехнічні матеріали, теплоізоляційні та кислототривкі матеріали, декоративні вироби тощо) – усі вони бажаного розміру, форми та кольору.

Досвід розвитку технології конструкційних матеріалів свідчить про те, що у порівнянні з традиційними, у матеріалів з ультрадисперсною структурою у декілька разів збільшується мікротвердість, а питома поверхня на порядок, що сприяє зниженню температури спікання порошків. Запропонована технологія виробництва матеріалів будівельного призначення відкриває один з перспективних напрямків у розвитку нанотехнологій – створення надтвердих і надміцних матеріалів для будівельної індустрії.

Цей вид виробництва дуже вигідний для країн, де повсюдно розташовані поклади піску, який видобувається за дуже низькими цінами.

Порівняно зі звичайними будівельними матеріалами вироби з піску та води (гідросуспензій кремнезему) на механохімічному в'язучому продовжуватимуть набирати популярність завдяки таким перевагам: низьке енергоспоживання та низька ціна на вироби; екологічна безпека процесу виробництва і готової продукції; хороші механічні та конструктивні властивості; вологостійкість і морозостійкість; відсутність необхідності випалу виробів; відсутність усадки виробів після сушіння; простота у виготовленні різноманітних виробів; доступність і гнучкість дизайну; відсутність відходів виробництва.

Ключові слова: кремнезем, колоїдна фаза суспензії, в'язучі властивості, міцело-кластерні асоціати, будівельні матеріали, міцність на стиск, теплопровідність, енерговитрати.

Нагорный А.О., канд. техн. наук, доцент

ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩАЯ ЭКОЛОГИЧНО ЧИСТАЯ ТЕХНОЛОГИЯ КРЕМНЕЗЕМИСТЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В промышленности строительных материалов наиболее широко используются керамический и силикатный кирпич. Высокое энергопотребление и некоторые экологические проблемы делают их производство более дорогим. Растущий рынок строительных работ и постоянное расширение объектов недвижимости увеличивает спрос на дешевые и новые материалы с желательными характеристиками.

В результате многолетних интенсивных научных исследований появилась практическая возможность предложить альтернативную и уникальную технологию производства продуктов на основе песка и воды (кирпич, стеновая, напольная и кровельная плитка, сантехнические материалы, теплоизоляционные и кислотоупорные материалы, декоративные изделия и т.п.) – все они желаемого размера, формы и цвета.

Опыт развития технологии конструкционных материалов свидетельствует о том, что по сравнению с традиционными, у материалов с ультрадисперсной структурой в несколько раз увеличивается микротвердость, а удельная поверхность на порядок, что способствует снижению температуры спекания порошков. Предложенная технология производства материалов строительного назначения открывает одно из перспективных

направлений в развитии нанотехнологий – создание сверхтвердых и сверхпрочных материалов для строительной индустрии.

Этот вид производства очень выгоден для стран, где повсеместно расположены положения песка, который добывается по очень низким ценам.

По сравнению с обычными строительными материалами изделия из песка и воды (гидросуспензий кремнезема) на механохимическом вяжущем будут продолжать набирать популярность благодаря таким преимуществам: низкое энергопотребление и низкая цена на изделия; экологическая сохранность процесса производства и готовой продукции; хорошие механические и конструктивные свойства; влагостойкость и морозостойкость; отсутствие необходимости обжига изделий; отсутствие усадки изделий после сушки; простота в изготовлении различных изделий; доступность и гибкость дизайна; отсутствие отходов производства.

Ключевые слова: кремнезем, коллоидная фаза суспензии, вяжущие свойства, мицелло-кластерные ассоциаты, строительные материалы, прочность на сжатие, теплопроводность, энергозатраты.

Nagorniy A.O.

ENERGY-SAVING ECOLOGICALLY CLEAN TECHNOLOGY OF SILICA BUILDING MATERIALS

The most widely used in construction materials industry are ceramic and lime bricks. Higher energy consumption and several ecological problems make their manufacture to become more and more expensive. The growing market of construction works and constant extension of real estate property increases the demand for cheap and new materials with desired features.

As a result of many years intensive scientific researches there is now a practical possibility to offer an alternative and unique sand and water based products technology of manufacture (bricks, wall, floor and roofing tiles, sanitary materials, heat insulating and acid proof materials, decorations etc.) – all of them of desired size, shape and colour.

The experience of the structural materials technology development shows that building industry will obtain improved service life and performance from quartz sand suspensions as field installations will continue to move toward adopting and utilizing practices based on technology described herein, rather than on cement technology.

This type of manufacture is very profitable for the countries having the deposits of sand everywhere situated and being extracted at very low prices.

Relative to conventional construction materials sand and water made products (SWP) with mechano-chemical binders will continue to gain in popularity because of the following advantages: low energy consumption and low prices for the products; ecological safety of the manufacture process and of the ready-made products; good mechanical and design properties; moisture and cold proofness; surface need not be fired; no shrinkage of the products after drying; simple to manufacture a variety of different products; ready availability and flexibility in design; absence of manufacture wastes.

Keywords: silica, colloidal suspension phase, binding properties, micello-cluster associates, building materials, compressive strength, thermal conductivity, energy consumption.