

ПРИМЕНЕНИЕ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ ТЕРМОЛИЗА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПРОДУКТОВ ГИДРАТАЦИИ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

Изучены структура и свойства продуктов интенсифицированной гидратации портландцемента, модифицированных сахарозой с применением методов рентгеновской дифракции, дифференциального термического анализа и энергодисперсионной спектроскопии (EDS). Продукты интенсифицированной гидратации представляют собой смесь аморфных силикатных и кристаллических этtringитовых фаз. Термообработка продуктов интенсифицированной гидратации сопровождается дестабилизацией всех гидратных фаз и образованием дисперсии, содержащей частицы широкого диапазона размеров, включая нанодиапазон. Рассмотрена принципиальная возможность использования микроволнового (СВЧ) излучения в качестве источника тепла для термоллиза модифицированных гидросиликатов цемента. Выявлены некоторые различия в результатах термоллиза модифицированных гидросиликатов СВЧ-излучением и тепловой энергией. Различия заключаются в морфологии образующихся при термоллизе частиц и их элементном составе. При использовании в качестве источника тепла СВЧ-излучения состав частиц дисперсии обогащается кремнием.

Ключевые слова: модифицированные гидросиликаты цемента, структура, элементный состав, наночастицы, термоллиз, СВЧ-обработка.

Для получения силикат-кальциевых дисперсий в работах [1, 2] применялась термообработка модифицированных гидросиликатов. В то же время в ряде работ отмечается, что нагревание минерального сырья рациональнее проводить с применением СВЧ-излучения [3–7]. Сушка и обжиг СВЧ-полями широко используются в технологиях диэлектрических материалов, таких как керамика и тугоплавкие материалы [5–8], применение СВЧ-обработки сырьевых материалов показало положительный эффект в технологии цементных бетонов [9], перспективно применение СВЧ-обработки при наномодификации сырьевых смесей [10].

В основе эффекта СВЧ-нагрева лежит поглощение электромагнитной энергии структурными фрагментами диэлектрика, которое определяется мощностью диэлектрических потерь [11]. Приповерхностные области вещества характеризуются повышенной дефектностью, что обуславливает более высокие диэлектрические потери [12]. Следствием этого является более интенсивное нагревание межфазных областей и возникновение градиента температуры между поверхностью и объемом частицы. Таким образом, на границе раздела фаз гетерогенной системы образуются локальные градиенты температуры, формируются термодиффузионные потоки и ускоряются твердофазные реакции, а нагрев гетерогенной системы происходит в первую очередь за счет перегрева приповерхностного слоя вещества на границе раздела фаз [13].

Достоинством технологий СВЧ-обработки является способность СВЧ-излучения проникать

на значительную глубину, что позволяет осуществлять объемный нагрев и дифференцировать интенсивность нагрева внешних и внутренних областей материала. СВЧ-поля взаимодействуют с веществом на атомно-молекулярном уровне, что позволяет интенсифицировать межфазные взаимодействия и провоцировать химические реакции, несвойственные материалу в обычном состоянии [4–6]. Помимо перечисленного, СВЧ-нагрев характеризуется экологичностью (отсутствие продуктов горения и загрязнения сырья), возможностью достижения высоких скоростей нагрева материала и высоким КПД процесса термообработки [14, 15].

Таким образом, целью настоящей работы является изучение возможности получения силикат-кальциевых дисперсий путем обработки модифицированных гидросиликатов цемента СВЧ-излучением.

Модифицированные гидросиликаты цемента получали в ходе интенсифицированной гидратации портландцемента в условиях помолы в присутствии модифицирующего углевода. С этой целью использовалась планетарная мельница с регулируемой величиной ускорения свободного падения, которая назначалась в пределах 20–21 ед. Помол водцементных суспензий осуществлялся в течение 1 час.

Интенсифицированная гидратация ПЦ представляет собой процесс механохимического синтеза, когда сольватно-адсорбционные оболочки углевода на поверхности минералов клинкера механически удаляются с поверхности, освобождая минеральную поверхность частиц клинкера для гидратно-адсорбционного взаимодействия с

раствором сахарозы. При этом водная фаза суспензии представляет собой пересыщенный раствор как в отношении ионов кальция, так и кремния. В этих сильно неравновесных условиях формируются модифицированные продукты гидратации (МПП), состав которых определяется соотношением скоростей подвода в систему ионов

кальция, кремния, железа, алюминия, т.е. скоростями гидролиза соответствующих минералов клинкера.

В качестве ПЦ использовался цемент производства ООО "Холсим (Рус)" ЦЕМ I 42.5Н (табл. 1).

Таблица 1

Характеристики порглицемента

Химический состав, % (масс)				Фазовый состав, % (масс)	
SiO ₂	18.7	TiO ₂	0.3	C ₃ S	61.1
Al ₂ O ₃	4.6	SO ₃	3.0	C ₂ S	12.6
CaO	62.0	Na ₂ O	0.2	C ₃ A	6.8
Fe ₂ O ₃	3.1	K ₂ O	0.5	C ₄ AF	10.2
MgO	2.9			CaO	1.8

В качестве модифицирующего углевода использовалась сахароза (ГОСТ 5833-75).

Микроволновая обработка образцов МПП производилась СВЧ-излучением (2,45 ГГц) в течение 5 мин.

Электронно-микроскопические исследования проводились в центре коллективного пользования (ЦКП) научным оборудованием в области физико-химической биологии и нанобиотехнологии «Симбиоз» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института биохимии и физиологии растений и микроорганизмов Российской академии наук.

Элементный состав наночастиц продуктов термолитза МПП и их морфология изучались на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM-2010, оборудованном EDS-приставкой для элементного анализа. Электронно-микроскопическое исследование проводилось в Технологическом институте сверхтвердых и новых углеродных материалов, г. Троицк.

Рентгенофазовый анализ образцов МПП и продуктов их термолитза проводился на дифрактометре ARLX'tra с использованием медного анода. Рентгенофазовое исследование проводилось на оборудовании научно-образовательного центра по нанотехнологиям и наноматериалам СГТУ имени Гагарина Ю.А. Фазовый анализ проводился с использованием баз данных Powder Diffraction File, Inorganic, JCPDS-Swarcwore, Pennsylvania, USA – 1987.

Термографическое исследование проводилось на дериватографе Q-1500D (МОН Будапешт) при скорости нагрева – 10 град/мин, атмосферные условия. Измерения проводились в ФБУ «Саратовская лаборатория судебной экспертизы» министерства юстиции РФ.

Фазовый состав МПП представлен кристаллической фазой структуры этрингита (железистого) и негидратированным алитом (рис. 1), аморфные продукты на дифрактограмме не идентифицируются.

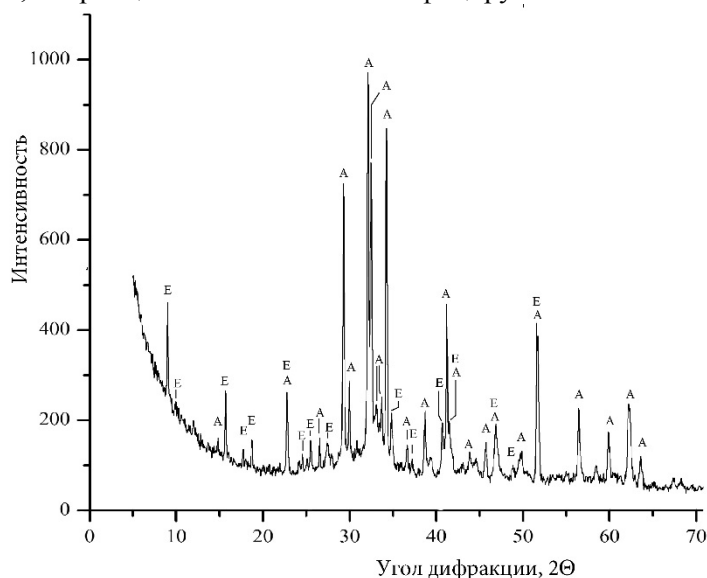


Рис. 1. Дифрактограмма продуктов интенсифицированной гидратации цемента, модифицированного 2 % сахарозы: А – алит Ca₃SiO₅ triclinic; Е – Fe-этрингит Ca₆Fe₂(SO₄)₃(OH)₁₂·25-27H₂O

Морфологию частиц МПГ (2 % сахарозы) хорошо иллюстрируют микроэлектронные фотографии (рис. 2).

Призматические частицы, в избытке присутствующие в системе, не относятся к эттрингитовым

фазам, т.к. согласно SAED-анализу индивидуальные призматические частицы представляют собой аморфные фазы (рис. 3), т.е. не содержат кристаллических фаз, фиксируемых на дифрактограмме (рис. 1) [16].

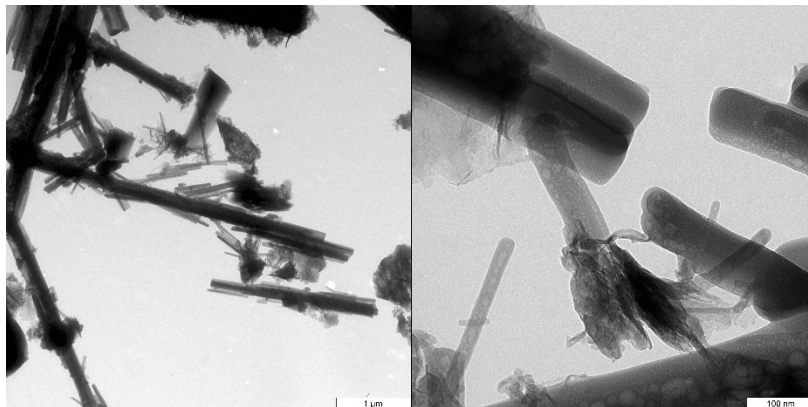


Рис. 2. ПЭМ-микрофотография частиц МПГ (2 % сахарозы)

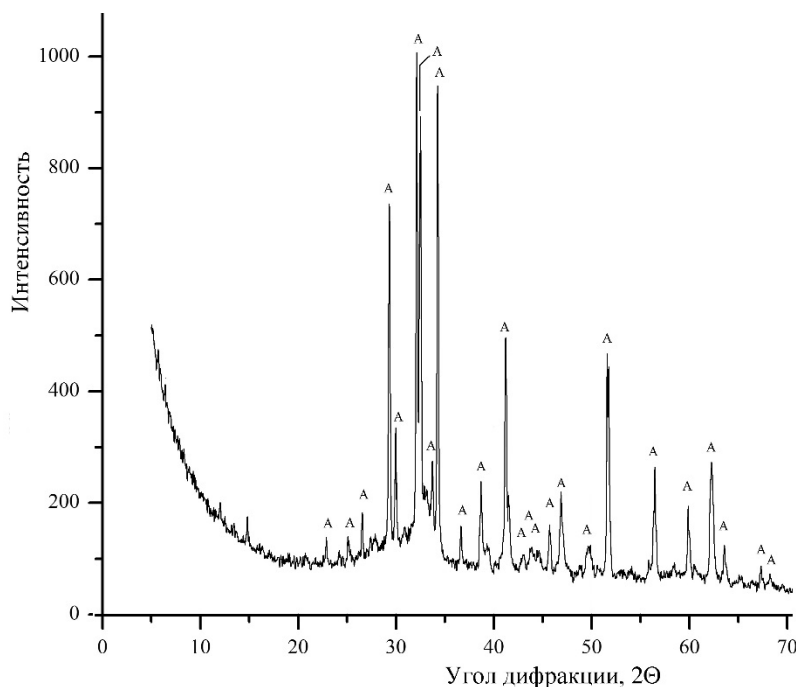


Рис. 3. Дифрактограмма образцов МПГ цемента термообработанных при 150 °С. А – алит Ca_3SiO_5 триклинная сингония

Термообработка МПГ цемента при 150 °С ожидаемо сопровождается разложением эттрингитовых фаз (рис. 3, 4) и образованием частиц широкого диапазона размеров, включая нанодиапазон (рис. 5) [1].

Индивидуальный элементный состав отдельных частиц размером до 200 нм характеризуется высокой вариабельностью, но во всех случаях фиксируется высокое содержание кальция и, в значительно меньших количествах - кремния.

Помимо кальция и кремния в их составе могут присутствовать железо, алюминий и проч. (рис. 6, 7).

Из элементного состава частиц на рис. 6 следует, что вероятнее всего, это продукты разложения эттрингитовых фаз, зафиксированных на рис. 1.

Изучение образцов МПГ, подвергнутых СВЧ-излучению показало, что как при термообработке обычным способом, так и в результате СВЧ-нагрева МПГ образуются дисперсии с широким фракционным составом (рис. 8). При этом

следует отметить, что СВЧ-обработанные образцы МПГ характеризуются иной морфологией частиц (рис. 8, б).

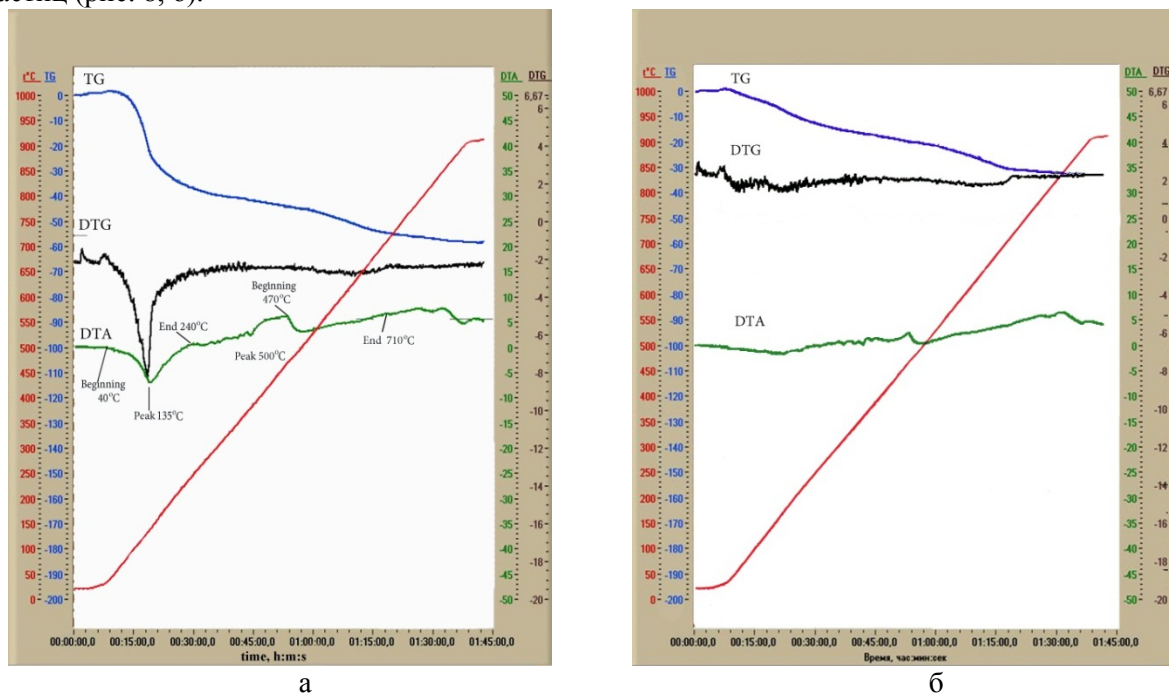


Рис. 4. Дериватограммы образцов МПГ (сахароза, 2 %):

а – образец предварительно высушен при 25 °С; б – образец предварительно высушен при 150 °С. Масса навески 400 мг.

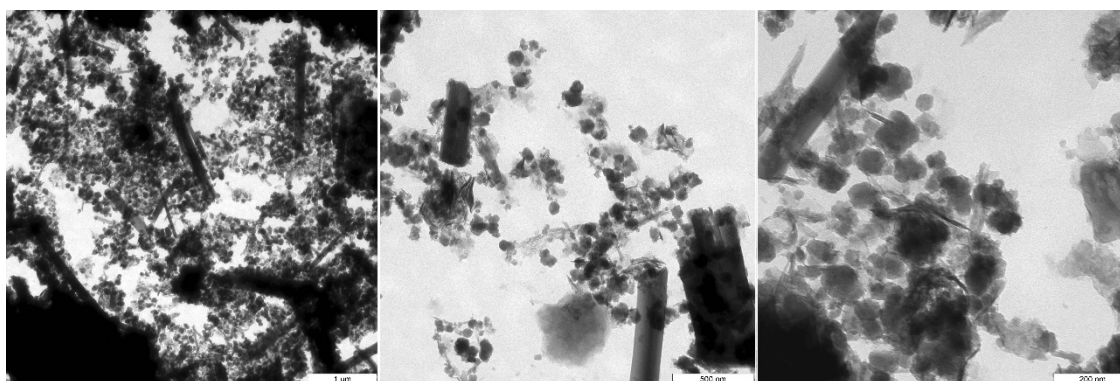
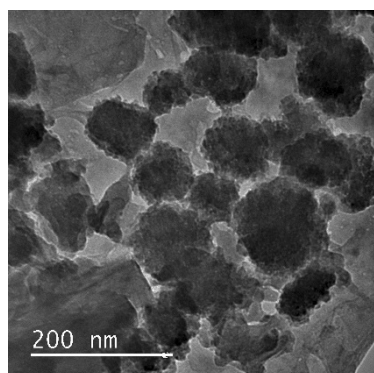
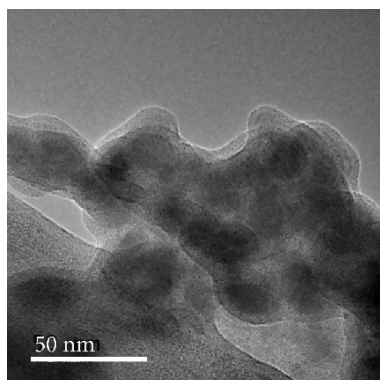


Рис. 5. Морфология продуктов термоллиза МПГ



Element	Weight%	Atomic%
O K	33,82	54,24
Mg K	15,33	16,19
Al K	4,91	4,62
Si K	3,65	3,34
Ca K	12,27	7,71
Cr K	7,57	3,60
Fe K	22,45	10,28
Totals	100,00	

Рис. 6. Морфология и состав частиц продуктов термоллиза предположительно этtringитовых фаз в составе МПГ



Element	Weight %	Atomic %
O K	61,03	77,91
Mg K	5,35	4,50
Al K	0,46	0,20
Si K	3,32	2,25
Ca K	29,84	15,13
Totals	100,00	

Рис. 7. Морфология и состав агрегированных частиц продуктов термолитза аморфных фаз в составе МПГ

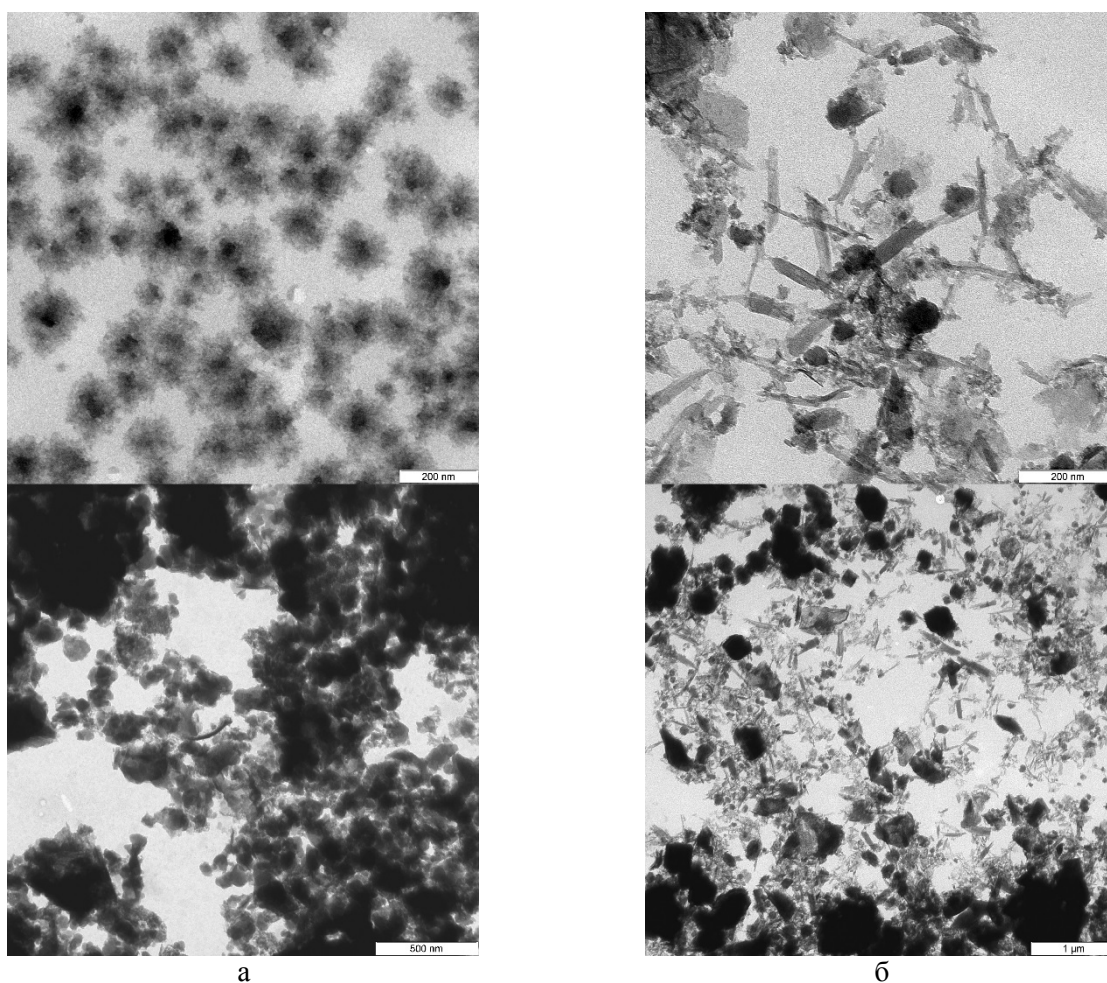


Рис. 8. Морфология частиц продуктов термолитза МПГ (сахароза 3 %), образующихся:
 а – в результате термообработки при 120 °С;
 б – под действием СВЧ-излучения (6 мин)

Однако наиболее заметные изменения наблюдаются в элементном составе индивидуальных частиц и выражаются в увеличении доли кремния (рис. 9). Последнее, видимо, связано с эффектом вторичной гидратации негидратированного алита в составе МПГ. Как уже отмечалось, наибольшее поглощение СВЧ-излучения

наблюдается в приповерхностном слое минеральной частицы, где концентрируются адсорбированные молекулы сахарозы.

В результате ингибирующие гидратацию цемента молекулы углевода в процессе СВЧ-обработки подвергаются наибольшему воздействию, что, видимо, способствует энергичной (при по-

вышенной температуре) гидратации портландцемента адсорбционно связанной водой. В условиях активной термодиффузии (сопровождающей СВЧ-обработку) продукты гидратации выносятся в межчастичное пространство, где кристаллизуются, образуя агрегированные частицы силикатов.

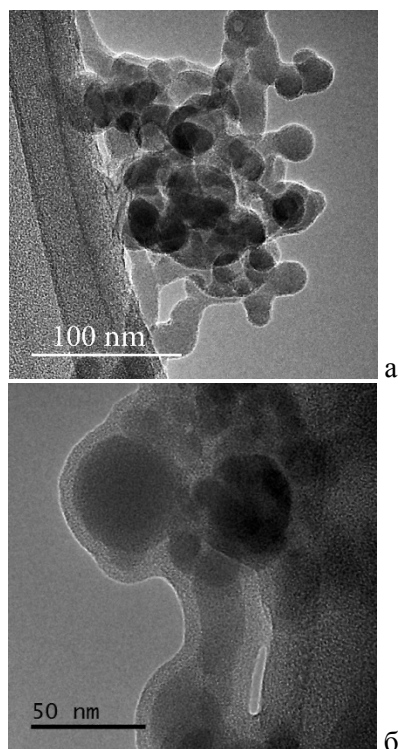


Рис. 9. Морфология и состав агрегированных частиц продуктов СВЧ-обработки аморфных фаз МПП цемента

Element	Weight%	Atomic%
O K	59,12	76,92
Si K	8,43	6,24
Ca K	32,45	16,83
Totals	100.00	

Element	Weight%	Atomic%
O K	73,39	84,84
Si K	10,79	7,10
Ca K	17,47	8,04
Totals	100.00	

На основании представленного материала можно сделать следующие выводы:

- Интенсифицированная гидратация портландцемента в присутствии сахарозы приводит к образованию смеси гидратных аморфных и этрингитовых фаз.

- Модифицированные гидратные фазы при нагревании до 150 °С распадаются с образованием частиц широкого диапазона размеров, включая нанодиапазон. Элементный состав наноразмерных и субмикронных частиц является переменным и определяется природой исходных фаз (этрингитовые, аморфные силикатные).

- СВЧ-обработка модифицированных гидратных фаз аналогично термолизу приводит к образованию полифракционных дисперсий, но сопровождается изменением элементного состава и морфологии частиц продуктов распада модифицированных гидратных фаз.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Шошин Е.А. Силикатный наполнитель, получаемый методом термолиза модифицированных гидросиликатов цемента // Строительные материалы. 2017. №7. С. 16–19.
2. Шошин Е.А., Поляков А.В., Буров А.М. О возможности синтеза наносиликатов кальция методом термолиза модифицированных смесей опока-

СаО, подвергнутых совместному измельчению в присутствие воды // Вестник БГТУ им. Шухова. 2016. №3. С.152–158.

3. Архангельский Ю.С., Девяткин И.И. Сверхвысокочастотные нагревательные установки для интенсификации технологических процессов. Саратов: Изд-во Саратовского университета, 1983. 140 с.

4. Филиппов В.А., Филиппов Б.В. Перспективные технологии обработки материалов сверхвысокочастотными электромагнитными колебаниями // Вестник ЧГПУ им. И.Я. Яковлева. 2012. № 4. (76). С. 181–184.

5. Пушкарев О.И., Шумячер В.М., Мальгина Г.М. Микроволновая обработка порошков тугоплавких соединений электромагнитным полем СВЧ // Огнеупоры и техническая керамика. 2005. № 1. С. 7–9.

6. Микроволновые технологии / А.В. Мамонтов [и др.]. М.: НИИ ПМТ, 2008. 308 с.

7. Низкоинтенсивные СВЧ-технологии (проблемы и реализация) / под ред. Г. А. Морозова и Ю. Е. Седельникова. М.: Радиотехника, 2003. 112 с.

8. Женжурист И.А. Эффективность микроволновой обработки глинистых композиций при подборе шихты в технологии керамики // Строительные материалы. 2015. №4. С. 60–64.

9. Женжурист И.А. Влияние поля СВЧ и высокодисперсных добавок на прочность цементного камня / Высокопрочные цементные бетоны: технологии, конструкции, экономика (ВПБ-2016): сб. тезисов докладов Междунар. науч.-технич. конф. // Казанский гос. арх.-строит. ун-т. (Казань 25-27 окт. 2016г.), Казань: Изд-во КГАСУ, 2016. С. 30–31.

10. Женжурист И.А. Перспективные направления наномодифицирования в строительной керамике // Строительные материалы. 2014. № 4. С. 36–40.

11. Тареев Б.М. Физика диэлектрических материалов. М.: Энергоиздат, 1982. 320 с.

12. Гегузин Я.Е. Физика спекания. М.: Наука, 1967. 360 с.

13. Анненков Ю.М., Ивашутенко А.С. Физическая модель спекания и модифицирования ке-

рамики в высокочастотных и сверхвысокочастотных полях // Известия Томского политехнического университета. 2005. Т. 308. № 7. С. 30–34.

14. Морозов О., Каргин А., Савенко Г., Требух В., Воробьев И. Промышленное применение СВЧ нагрева // Электроника: Наука, Технология, Бизнес. 2010. № 3. С. 110–113.

15. Волков В.В., Барабаш Д.Е., Лазукин В.В. Перспективы использования СВЧ-излучений при укладке полимермодифицированных асфальтобетонных смесей // Строительные материалы. 2009. № 11. С. 55–57.

16. Шошин Е.А., Поляков А.В. Состав и структура гидросиликатов, получаемых механохимическим синтезом из портландцемента, модифицированного сахарозой // Вестник БГТУ им. Шухова. 2018. №1. С. 76–81.

Информация об авторах

Шошин Евгений Александрович, кандидат технических наук, доцент кафедры строительных материалов и технологий.

E-mail: shoshin234@mail.ru

Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А.

Россия, 410054, г. Саратов, ул. Политехническая, д. 77.

Поступила в марте 2018 г.

© Шошин Е.А., 2018

E.A. Shoshin

OF MICROWAVE FOR TERMOLIZ APPLICATION OF THE MODIFIED PORTLANDCEMENT HYDRATION PRODUCTS

The structure and properties of the products of the intensified hydration of the portlandcement modified by sucrose with application of methods of x-ray diffraction, the differential thermal analysis and energy-dispersive X-ray spectroscopy are studied. Products of the intensified hydration represent mix amorphous silicate and mineral crystal of phases. Heat treatment of products of the intensified hydration is followed by destabilization of all hydrate phases and formation of the dispersion containing particles of wide range of the sizes including nanorange. The basic possibility of use of microwave radiation as heat source for a thermolysis of the hydrosilicates of cement modified by sucrose is considered. Some differences in results of a thermolysis of the modified hydrosilicates are revealed by the microwave radiation and thermal energy. Distinctions consist in morphology of the particles which are formed at a thermolysis and their element structure. When using as a source of heat of microwave radiation the structure of particles of dispersion is enriched with silicon.

Keywords: *modified cement hydrosilicates, structure, element structure, nanoparticles, thermolysis, microwave processing.*

REFERENCES

1. Shoshin E.A. The silicate filler received by method of a termoliz of the modified cement hydrosilicates. Stroitel'nye materialy, 2017, no. 7, pp. 16–19.

2. Shoshin E.A., Polyakov A.V., Burov A.M. About a possibility of synthesis of nanosilicates of calcium by method of a termoliz of the modified mixes flask-CaO, subjected to joint crushing in water presence. Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov, 2016, no. 3, pp. 152–158.

3. Arkhangel'skiy Yu.S., Devyatkin I.I. Superhigh-frequency heating installations for an intensification of technological processes. Saratov: Izd-vo Saratovskogo universiteta, 1983, 140 p.

4. Filippov V.A., Filippov B.V. Perspective technologies of processing of materials superhigh-frequency electromagnetic oscillations. Bulletin of ChGPU named after I.Ya. Yakovleva, 2012, no. 4 (76), pp. 181–184.

5. Pushkarev O.I., Shumyacher V.M., Mal'ginova G.M. Microwave processing of powders of re-

fractory connections by the electromagnetic field microwave oven. Refractory materials and technical ceramics, 2005, no. 1, pp. 7–9.

6. Microwave technologies. A.V. Mamontov [etc.]. M.: NII PMT. 2008, 308 p.

7. Low-intensive microwave technologies (problems and realization). Under the editorship of G. A. Morozova i Yu. E. Sedel'nikova. M.: Radio-tehnika. 2003, 112 p.

8. Zhenzhurist I.A. Efficiency of microwave processing of clay compositions at selection of furnace charge in technology of ceramics. Stroitel'nye materialy, 2015, no. 4, pp. 60–64.

9. Zhenzhurist I.A. Influence of the field microwave oven and high-disperse additives on durability of a cement stone. Collection of theses of reports Mezhdunar. scientific and technical conference “High-strength cement concrete: technologies, designs, economy (VPB-2016)” (25-27 October 2016). Kazan, KGASU, 2016, pp. 30–31.

10. Zhenzhurist I.A. The perspective directions of nanomodifying in construction ceramics. Stroitel'nye materialy, 2014, no. 4, pp. 36–40.

11. Tareev B.M. Physics of dielectric materials. M.: Energoizdat. 1982, 320 p.

12. Geguzin Ya.E. Physics of agglomeration. M.: Nauka. 1967, 360 p.

13. Annenkov Yu.M., Ivashutenko A.S. Physical model of agglomeration and modifying of ceramics in high-frequency and superhigh-frequency fields. News of the Tomsk Polytechnic University, 2005, vol. 308, no. 7, pp. 30–34.

14. Morozov O., Kargin A., Savenko G., Trebukh V., Vorob'ev I. Industrial use of the microwave oven of heating. Electronics: Science, Technology, Business, 2010, no. 3, pp. 110–113.

15. Volkov V.V., Barabash D.E., Lazukin V.V. The prospects of use of microwave radiations when laying the polimermodifitsirovannykh of asphalt concrete mixes. Stroitel'nye materialy, 2009, no. 11, pp. 55–57.

16. Shoshin E.A., Polyakov A.V. Structure and structure of the hydrosilicates received by mechanochemical synthesis from the portlandtsement modified by sucrose. Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov, 2018, no. 1, pp. 76–81.

Information about the author

Evgeny A. Shoshin, PhD, Assistant professor.

E-mail: shoshin234@mail.ru

Yuri Gagarin State Technical University of Saratov.
Russia, Saratov, st. Politeknicheskaya 77, 410054.

Received in March 2018

Для цитирования:

Шошин Е.А. Применение микроволнового излучения для термолитиза модифицированных продуктов гидратации портландцемента // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2018. №8. С. 93–100. DOI: 10.12737/article_5b6d5865a1da21.80338973

For citation:

Shoshin E.A. Of microwave for termoliz application of the modified portlandtsement hydration products. Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov, 2018, no. 8, pp. 93–100. DOI: 10.12737/article_5b6d5865a1da21.80338973