

УДК 691: 666.961

© А. Н. Гришина, канд. техн. наук, доцент
(Национальный исследовательский Московский
государственный строительный университет,
Москва, Россия)

E-mail: GrishinaAN@mgsu.ru

© Е. В. Королев, д-р техн. наук, профессор
(Санкт-Петербургский государственный
архитектурно-строительный университет,
Санкт-Петербург, Россия)

E-mail: prorector_nr@spbgasu.ru

DOI 10.23968/1999-5571-2022-19-6-83-91

© А. N. Grishina, PhD in Sci. Tech., Associate Professor
(Moscow State University of Civil Engineering,
Moscow, Russia)

E-mail: GrishinaAN@mgsu.ru

© E. V. Korolev, Dr. Sci. Tech, Professor
(Saint Petersburg State University
of Architecture and Civil Engineering,
St. Petersburg, Russia)

E-mail: prorector_nr@spbgasu.ru

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ГИДРОСИЛИКАТОВ БАРИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ПО РАЗЛИЧНЫМ ТЕХНОЛОГИЯМ*

FEATURES OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF BARIUM HYDROSILICATES SYNTHESIZED BY DIFFERENT TECHNOLOGIES*

В статье рассмотрено влияние процедурного фактора на химический состав гидросиликатов бария, применяемых для управления структурообразованием цементного камня. Установлено, что исходные характеристики растворов гидросиликатов натрия (жидкого стекла) могут оказывать влияние на карбонизацию продукта осаждения. Выявлено, что при длительном промывании продуктов осаждения жидких стекол (гидросиликатов бария) их химический состав не изменяется. Концентрации растворов для синтеза также оказывают влияние на карбонизацию — использование низкоконцентрированных растворов солей повышает содержание в продукте карбоната бария. Предлагается исследование химического состава методом ИК-Фурье спектроскопии проводить только для порошков продуктов осаждения, подвергнутых температурной обработке при температуре 800 °С в течение 60 мин. Результаты исследования могут быть использованы для контроля качества гидросиликатных добавок, используемых при создании композиционных минеральных вяжущих.

Ключевые слова: гидросиликаты бария, технология синтеза, химический состав, карбонизация.

The article considers the procedural factor effect on the chemical composition of barium hydrosilicates used to control the structure formation of cement stone. It is established that the initial characteristics of sodium hydrosilicate solutions (liquid glass) can influence the carbonation of the deposition product. It has been revealed that during prolonged washing of the deposition products of liquid glasses (barium hydrosilicates), their chemical composition does not change. Concentrations of solutions for synthesis also have an effect on carbonation – so, the use of low-concentration salt solutions increases the content of barium carbonate in the product. It is proposed to study the chemical composition by FTIR spectroscopy method only for powders of deposition products subjected to temperature treatment at a temperature of 800 °C for 60 minutes. The results of the study can be used to control the quality of hydrosilicate additives used at producing composite mineral binders.

Keywords: barium hydrosilicates, synthesis technology, chemical composition, carbonation.

* Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект «Теоретико-экспериментальное конструирование новых композитных материалов для обеспечения безопасности при эксплуатации зданий и сооружений в условиях техногенных и биогенных угроз», номер проекта # FSWG2020-0007).

Введение

Введение в портландцемент добавок (минеральных, пластифицирующих, водоредуцирующих, регуляторов кинетики твердения и др.) — широко распространенный прием для управления структурообразованием цементного камня и повышения технико-экономической эффективности материала [1–4]. При этом стабильность свойств добавки является одной из технических характеристик, предусмотренных ГОСТ 24211. Безусловно, добавки, имеющие постоянный химический состав в длительном временном периоде, являются предпочтительными. Природные минеральные вещества и промышленные отходы часто не отличаются стабильностью состава и свойств, поэтому их использование требует корректировки рецептуры изготовления композиционных вяжущих в отличие от искусственно синтезированных добавок.

Материалы и методы исследования

Для синтеза добавок используются сырьевые материалы, имеющие квалификацию «технический», что затрудняет изготовление некоторых из них. В частности, для производства гидросиликатов бария используется водный раствор гидросиликатов натрия, который имеет торговое название «жидкое стекло натриевое». При этом его характеристики могут существенно отличаться по величине силикатного модуля, плотности, концентрации и т. д. Отсюда возникает задача исследования химического состава получаемых гидросиликатов бария, синтезированных

с использованием жидких стекол (водных растворов гидросиликатов натрия), имеющих различные характеристики (табл. 1).

Изготовление гидросиликатов бария производилось совмещением растворов гидросиликатов натрия концентрацией 10 % с раствором хлорида бария концентрацией 9,5 %. Значения pH растворов жидких стекол и растворов после синтеза гидросиликатов бария представлены в табл. 2.

Для исследования влияния технологии синтеза гидросиликатов бария были использованы растворы жидкого стекла и хлорида бария в концентрациях, приведенных в табл. 3.

Исследование продуктов осаждения проводилось с использованием ИК-Фурье спектрометра Cary 630 и высокотемпературного дифференциального сканирующего калориметра HDSC PT 1600. Обжиг продуктов синтеза проводился в муфельной печи Nabertherm в течение 60 мин.

Влияние состава жидких стекол на состав гидросиликатов бария

Исходный pH растворов жидких стекол отличается незначительно, однако концентрация силикатной фазы, способной связать ионы бария, может отличаться и впоследствии приводить к образованию гидросиликатов бария различного состава. Поэтому после совмещения компонентов была установлена доля несвязанного хлорида бария. Эксперименты демонстрируют следующие данные: для состава № 1 доля несвязанного хлорида бария составляет 14,6 % от введенного $BaCl_2$; для состава № 2 — 12,1 %; для состава № 3 — 22,2 %. Исходя из указанного следует, что, несмотря на изначально принятые равные условия по соотношению $v(BaO)/v(SiO_2) = 1,0$ (где v — количество вещества, моль), количество связанного хлорида бария различное. Таким образом,

Таблица 1

Характеристики жидких стекол

Свойства жидких стекол	Жидкие стекла натриевые ГОСТ 13078		
	состав № 1	состав № 2	состав № 3
Концентрация твердой фазы, %	51,4	65,1	62,7
Силикатный модуль	3,1	3,0	3,46
Водородный показатель	11,81	11,80	11,78
Средняя плотность, кг/м ³	1392	1497	1519
Динамическая вязкость, Па·с	0,0778	1,4	3,57

Таблица 2

Значения pH растворов

Номер состава (в соответствии с данными табл. 1)	Значение pH	
	раствора жидкого стекла концентрацией 10 %	раствора после синтеза гидросиликатов бария
Состав № 1	11,71	10,58
Состав № 2	11,57	10,24
Состав № 3	11,62	10,82

Таблица 3

Концентрации исходных веществ для синтеза гидросиликатов бария

Рецептура	Концентрации исходных компонентов, %	
	жидкого стекла	хлорида бария
Рецептура № 1	8,8	9,5
Рецептура № 2	26,3	27,2
Рецептура № 3	51,4	9,5
Рецептура № 4	51,4	27,2

логично сделать вывод, что в процессе синтеза могут образовываться различные продукты взаимодействия, что является основанием для корректировки количества хлорида бария. Кроме того, известно, что незначительное уменьшение количества осадителя не оказывает негативного влияния на прочность композиционных цементных камней, синтезированных с использованием формирующихся гидросиликатов бария [5]. Согласно исследованиям [6], синтез гидросиликатов бария проводится с избытком солей бария — $Ba/Si = 1,2$.

Гидросиликаты бария, полученные путем осаждения жидких стекол, могут быть рентгено-аморфными веществами [7], а также спонтанно кристаллизуются в устойчивые гидросиликаты бария [6]. Определение влияния характеристик жидкого стекла на химический состав продуктов осаждения проводили с применением методов ИК-спектроскопии и дифференциального термического анализа (рис. 1 и 2).

Анализ рис. 1 показывает, что в составе продуктов осаждения присутствуют силикаты, которые характеризуются интенсивной полосой поглощения при $850\text{--}1100\text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о наличии мостиковых связей $Si\text{--}O\text{--}Si$, а также с концевых связей $Si\text{--}O$ [8–10]. Отклик при 1423 см^{-1} свидетельствует о присутствии в смеси карбонатов [11]. Однако в целом следует отметить, что различия в составе продуктов осаждения установить методом ИК-Фурье спектроскопии не представляется возможным.

Данные, полученные методом дифференциального термического анализа, демонстрируют отличия в составе формирующихся гидросиликатов бария (рис. 2).

Анализ термограмм рис. 2 показывает, что для всех составов характерно две аномалии — при $674\text{--}686\text{ °C}$ и $766\text{--}792\text{ °C}$. Согласно научным работам [12–14], при температуре около 700 °C происходит образование гидросиликатов бария из карбоната бария и кремниевой кислоты, при 800 °C — плавление хлорида натрия, также образующегося при реакции. Очевидно, что хлорид натрия необходимо удалить из смеси во избежание превышения содержания натрия в получаемом композиционном вяжущем. Термограммы продуктов осаждения, не содержащих хлорид натрия, приведены на рис. 3.

Отличительной особенностью термограмм, представленных на рис. 3, является различная интенсивность отклика при 700 °C . Так, для состава № 1 (рис. 3, термограмма 4), синтезированного при количестве осадителя 100% , отчетливо наблюдается превращение при указанной температуре. Рассматривая остальные составы, возможно предположить, что отсутствие значимого отклика свидетельствует об отсутствии одного или обоих компонентов — карбоната бария и/или кремниевой кислоты.

Учитывая, что в результате нагревания наблюдаются превращения, были исследованы продукты обжига гидросиликатов бария (рис. 4).

В целом анализ рис. 4 показывает, что в составе продуктов обжига слабо идентифицируется полоса при 1489 см^{-1} , хотя ее интенсивность была высокой до обжига (рис. 1). Согласно работе [11], указанный отклик характерен для карбоната бария, а его снижение указывает на связывание $BaCO_3$ силикатами при обжиге. Следует также отметить, что для состава № 3 отмечается усиление откликов при 891 см^{-1} и снижение их интенсивности при 984 и 1081 см^{-1} . Таким образом, количество связей $\nu_{as}\text{--}Si\text{--}O\text{--}Si$ уменьшается, что может свидетельствовать об изменении структуры силикатов. В соответствии с исследованиями [12] появление полосы при 891 см^{-1} свидетельствует о формировании $BaO \times SiO_2$, что подтверждает наличие карбоната бария в смеси.

Таким образом, количество карбоната бария может значительно отличаться. Карбонизация возможна как при активном перемешивании смеси с воздухововлечением в момент совмещения компонентов, так и при участии углекислоты, содержащейся в растворах.

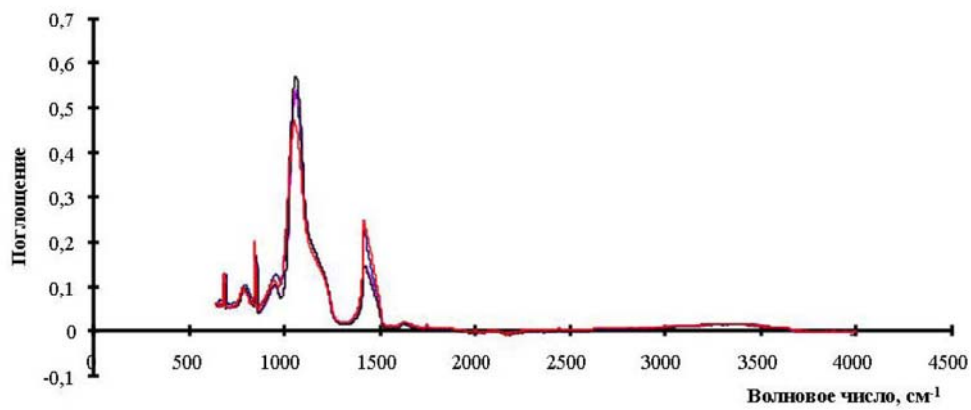


Рис. 1. ИК-спектры гидросиликатов бария, синтезированных из жидких стекол с различными характеристиками

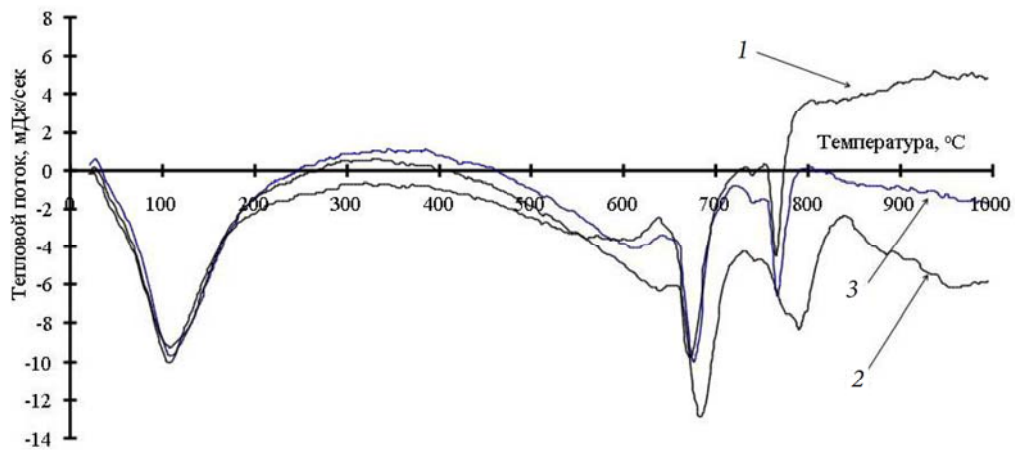


Рис. 2. Результаты дифференциального термического анализа продуктов осаждения жидких стекол различного состава гидросиликатами бария: 1 — жидкое стекло состава № 1; 2 — то же, состава № 2; 3 — то же, состава № 3

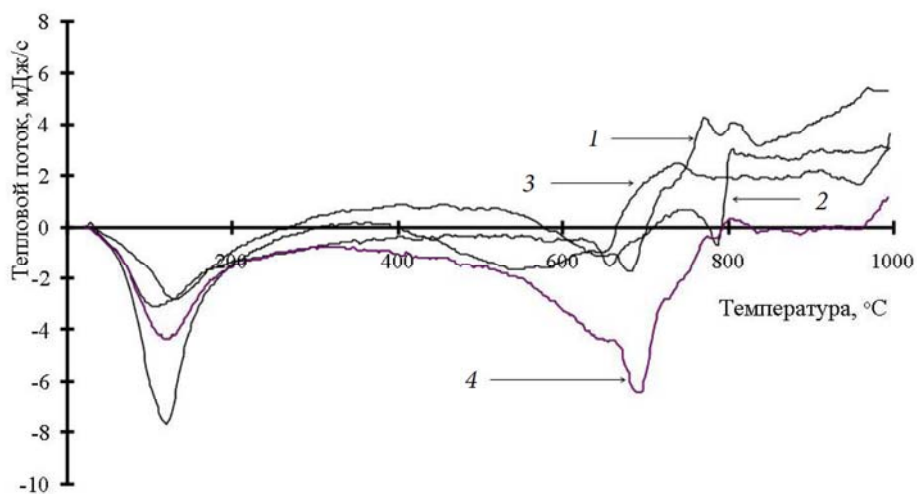


Рис. 3. Термограммы гидросиликатов бария, синтезированных из различных жидких стекол: 1 — состав № 2; 2 — состав № 1 (количество осадителя 95 %); 3 — состав № 3; 4 — состав № 1 (количество осадителя 100 %)

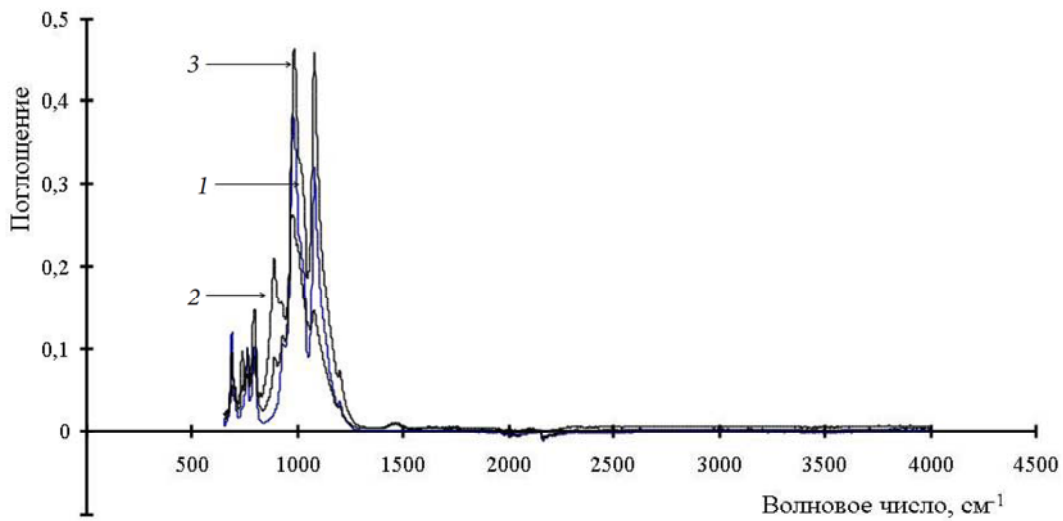


Рис. 4. ИК-спектры гидросиликатов бария после обжига при 800 °С: 1 — изготовлены из жидкого стекла состава № 1; 2 — то же, состава № 3; 3 — то же, состава № 2 (в соответствии с табл. 1)

Исследование влияния продолжительности выдержки в воде гидросиликатов бария на их состав

Для установления влияния продолжительности выдержки в воде получаемых гидросиликатов бария были исследованы гидросиликаты, отфильтрованные сразу после синтеза и выдержанные 3 суток в воде (рис. 5, 6).

Данные рис. 5 и 6 показывают, что выдержка в воде не оказывает влияния на состав получаемых гидросиликатов бария.

Таким образом, ИК-спектроскопия гидросиликатов бария без предварительного обжига при температуре более 700 °С не позволяет идентифицировать различия в продуктах взаимодействия компонентов. На химический состав продуктов осаждения жидких стекол хлоридом бария технология удаления водорастворимого хлорида натрия не оказывает существенного влияния.

Исследование влияния рецептуры синтеза на состав получаемых гидросиликатов бария

Учитывая, что при использовании жидких стекол карбонизация продуктов осаждения различна, было исследовано влияние рецептуры синтеза на вид полученных гидросиликатов бария. Для изготовления гидросиликатов бария применялось жидкое стекло состава № 1 (табл. 1).

Исходное количество продуктов осаждения (гидросиликатов бария) существенно отлича-

ется и составляет (от массы твердой фазы исходных веществ): рецептура № 1 — 52 %; рецептура № 2 — 50 %; рецептура № 3 — 45 %; рецептура № 4 — 31 % (табл. 3). На основе этих данных можно выявить наличие высокой отрицательной корреляционной связи ($r = -0,83$) между суммой концентраций всех участвующих компонентов и количеством гидросиликатов бария (необходимо отметить, что только учет концентраций всех компонентов позволяет получить максимальную величину коэффициента корреляции, для других способов величина коэффициента корреляции меньше).

Анализ полученных гидросиликатов бария после обжига (рис. 7) показывает, что аномалия при 984 см⁻¹, соответствующая колебаниям $\nu_{as}-Si-O-Si$, максимально выражена на спектре 1. Вероятно, формирование указанных связей происходит при температуре 650–700 °С, что соответствует эндотермическому отклику на термограмме (рис. 8). Увеличение концентраций исходных веществ приводит к уменьшению количества продуктов, преобразующихся при указанных температурах.

На термограмме (см. рис. 8) величина аномалии для рецептуры №1 максимальна, что обуславливается минимальным воздухововлечением при перемешивании малых объемов и использовании более концентрированных исходных веществ.

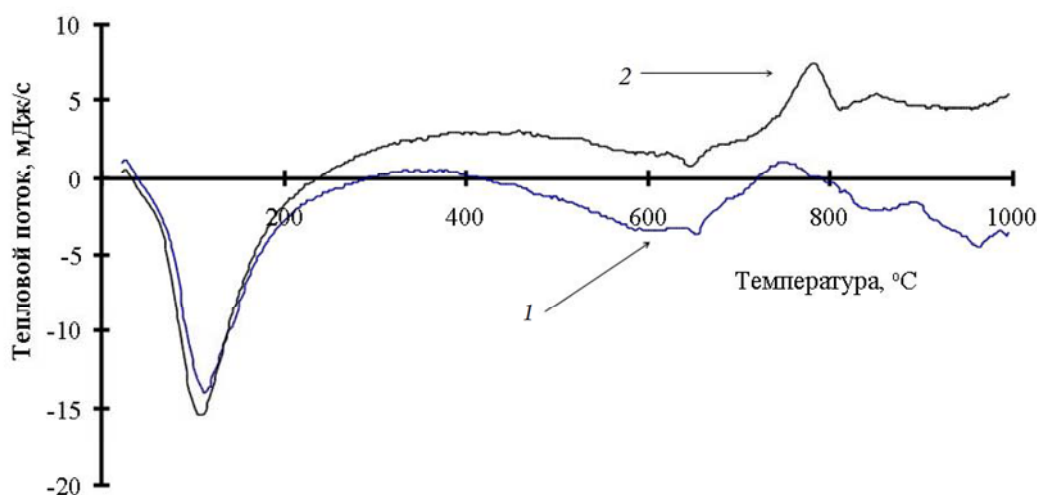


Рис. 5. Термограммы гидросиликатов бария: 1 — промыты и отфильтрованы после синтеза; 2 — после выдержки в воде в течение 3 суток

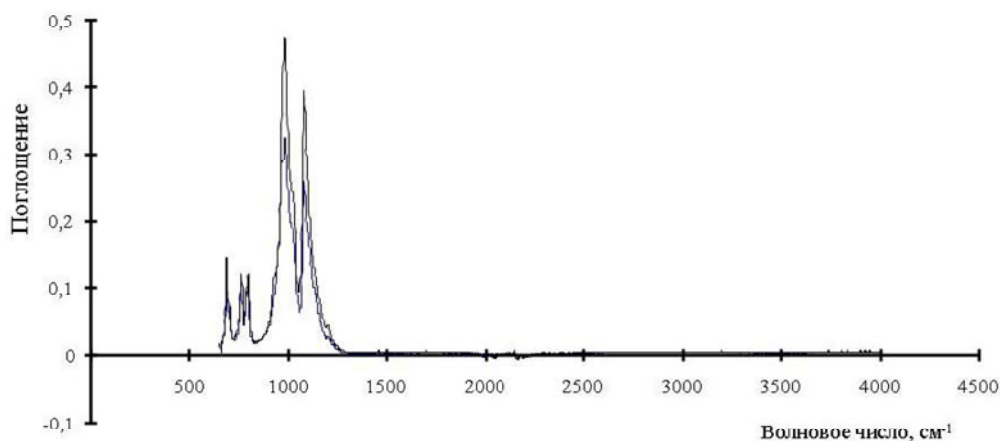


Рис. 6. ИК-спектры гидросиликатов бария, промытых и отфильтрованных после синтеза и хранившихся в воде 3 суток

Выводы

Таким образом, на основе проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Использование для синтеза гидросиликатов бария жидких стекол с различными характеристиками приводит к получению продукта осаждения, содержащего различное количество карбоната бария. Формирующийся карбонат бария при температуре 700 °С взаимодействует с силикатной фазой с образованием $BaO \times SiO_2$, который идентифицируется методом ИК-спектроскопии.

2. Отличия в химическом составе гидросиликатов бария возможно установить только после

обжига продуктов осаждения при температуре 800 °С. Применение жидких стекол и раствора-осадителя с более низкой концентрацией приводит к уменьшению количества получаемого продукта и снижению содержания в нем карбоната бария.

3. Продолжительность промывания продуктов осаждения с целью удаления водорастворимого хлорида натрия не оказывает влияния на состав получающихся гидросиликатов бария.

4. Основным технологическим фактором синтеза, влияющим на химический состав гидросиликатов бария, является карбонизация продуктов, которая может возникать вследствие

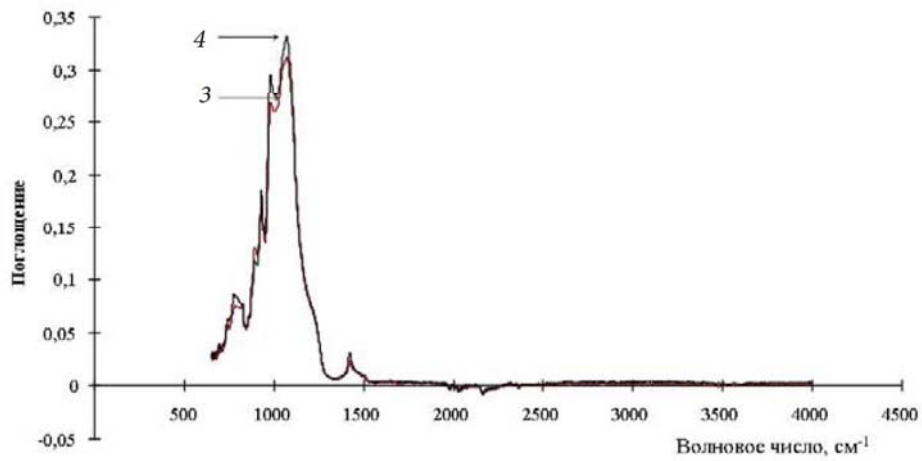
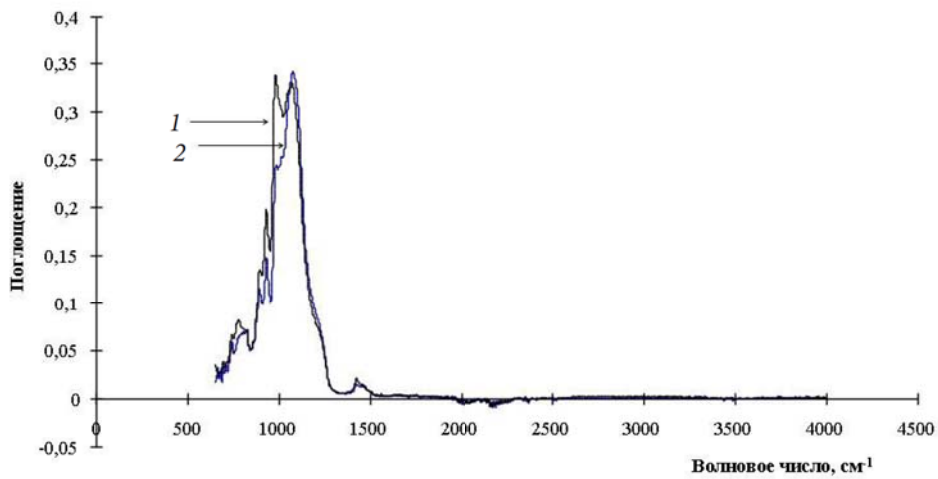


Рис. 7. ИК-спектры гидросиликатов бария после обжига: 1 — получены по рецептуре №1; 2 — то же, по рецептуре № 2; 3 — то же, по рецептуре № 3; 4 — то же, по рецептуре № 4

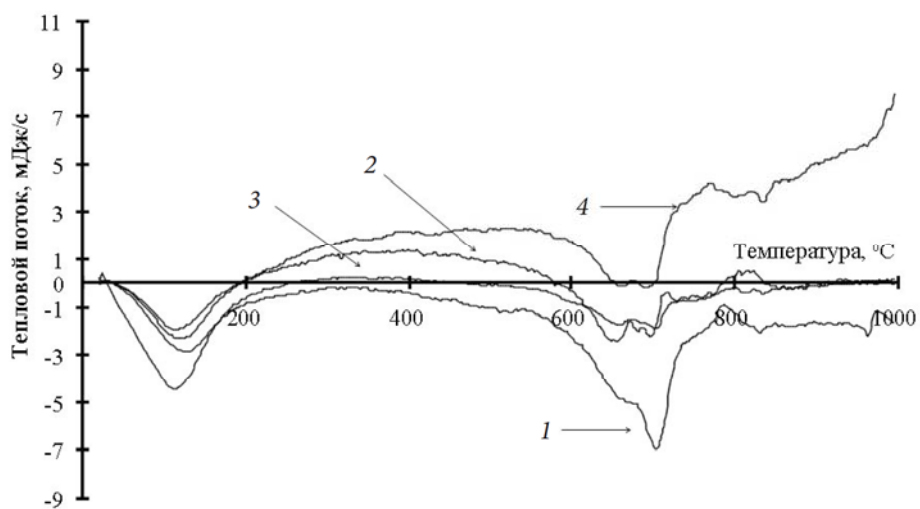


Рис. 8. Термограммы гидросиликатов бария: 1 — получены по рецептуре № 1; 2 — то же, по рецептуре № 2; 3 — то же, по рецептуре № 3; 4 — то же, по рецептуре № 4

активного воздухововлечения при перемешивании или при синтезе малых порций продукта. Установление режимов, обеспечивающих малое воздухововлечение при совмещении и перемешивании компонентов, является важной задачей разработки технологии низкотемпературного синтеза гидросиликатов различных металлов.

Библиографический список

1. Херрманн Е., Рикерт Й. Свойства теста из цементов с золой-уносом и влияние золы-уноса на взаимодействие цемента с суперпластификаторами // Цемент и его применение. 2017. № 5. С. 66–70.
2. Грёйарт Э., Де Бели Н. Степень гидратации цемента и шлака в цементной пасте с добавками шлака // Цемент и его применение. 2012. № 1. С. 152–159.
3. Мюллер М., Людвиг Х. М., Бен Хаха М., Заяц М. Оптимизация многокомпонентных цементов, содержащих цементный клинкер, шлак, золу-унос и известняк // Цемент и его применение. 2017. № 1. С. 45–49.
4. Santana-Carrillo J. L., Ortega-Zavala D. E., Escalante-Garcia J. I., Burciaga-Díaz O. Modified blended limestone-portland cement binders: evaluation of 4 different sodium silicates // Cement and concrete composites. 2021. V. 118. 103935
5. Grishina A. N., Korolev E. V., Satyukov A. B. Radiation-Protective Composite Binder Extended with Barium Hydrosilicates // Advanced Materials Research. 2014. 1040. Pp. 351–355.
6. Рыскин Я. И., Ставицкая Г. П. Водородная связь и структура гидросиликатов. Л.: Наука, 1972. 166 с.
7. Гришина А. Н., Королев Е. В. Особенности химического состава продуктов осаждения гидросиликатов натрия // Строительные материалы. 2016. № 11. С. 37–40.
8. Лоуренс К. Инфракрасные спектры поглощения неорганических веществ. М.: Мир, 1964. 300 с.
9. Лазарев А. Н. Колебательные спектры и строение силикатов. Л.: Наука, 1968. 346 с.
10. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.
11. Salehizadeh S. A., Chenari H. M., Shabani M., Ahangar H. A., Zamiri R., Rebelo A., Ferreira J. M. F. Structural and impedance spectroscopy characteristics of BaCO₃/BaSnO₃/SnO₂ nanocomposite: observation of a non-monotonic relaxation behavior // RSC Advances. 2018. 8(4). Pp. 2100–2108.
12. Горшков В. С., Тимашев В. В., Савельев В. Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. М.: Высшая школа, 1981. 335 с.

13. Бобкова Н. М. Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов. Минск: Высшая школа, 2007. 301 с.

14. Горшков В. С., Савельев В. Г., Федоров Н. Ф. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений. М.: Высшая школа, 1988. 400 с.

References

1. Kherrmann E., Rikert Y. Svoystva testa iz tsementov s zoloy-unosom i vliyaniye zoly-unosa na vzaimodeystvie tsementa s superplastifikatorami [Test properties of cements with fly ash and the effect of fly ash on the interaction of cement with superplasticizers]. *Tsement i ego primeneniye – Cement and its application*, 2017, no. 5, pp. 66–70.
2. Gryoyart E., De Bel N. Stepen' gidratatsii tsementa i shlaka v tsementnoy paste s dobavkami shlaka [Degree of hydration of cement and slag in cement paste with slag additives]. *Cement i ego primeneniye – Cement and its application*, 2012, no. 1, pp. 152–159.
3. Myuller M., Lyudvig Kh. M., Ben Khakha M., Zayats M. Optimizatsiya mnogokomponentnykh tsementov, soderzhashchikh tsementniy klinker, shlak, zolu-unos i izvestnyak [Optimization of multicomponent cements containing cement clinker, slag, fly ash and limestone]. *Cement i ego primeneniye – Cement and its application*, 2017, no. 1, pp. 45–49.
4. Santana-Carrillo J. L., Ortega-Zavala D. E., Escalante-Garcia J. I., Burciaga-Díaz O. Modified blended limestone-portland cement binders: evaluation of 4 different sodium silicates. *Cement and concrete composites*, 2021, vol. 118, 103935.
5. Grishina A. N., Korolev E. V., Satyukov A. B. Radiation-protective composite binder extended with barium hydrosilicates. *Advanced Materials Research*, 2014, vol. 1040, pp. 351–355.
6. Ryskin Ya. I., Stavitskaya G. P. Vodorodnaya svyaz' i struktura gidrosilikatov [Hydrogen bond and structure of hydrosilicates]. Leningrad, Nauka Publ., 1972, 166 p.
7. Grishina A. N., Korolev E. V. Osobennosti khimicheskogo sostava produktov osazhdeniya gidrosilikatov natriya [Features of the chemical composition of the precipitation products of sodium hydrosilicates]. *Stroitel'nye materialy – Building materials*, 2016, no. 11, pp. 37–40.
8. Lourens K. Infrakrasnye spektry pogloshcheniya neorganicheskikh veshchestv [Infrared absorption spectra of inorganic substances]. Moscow, Mir Publ., 1964, 300 p.
9. Lazarev A. N. Kolebatel'nye spektry i stroenie silikatov [Vibrational spectra and structure of silicates]. Leningrad, Nauka Publ., 1968, 346 p.
10. Nakamoto K. IK-spektry i spektry KR neorganicheskikh i koordinatsionnykh soedineniy [IR and Raman spectra of inorganic and coordination compounds]. Moscow, Mir Publ., 1991, 536 p.

11. Salehizadeh S. A., et al. Structural and impedance spectroscopy characteristics of BaCO₃/BaSnO₃/SnO₂ nanocomposite: observation of a non-monotonic relaxation behavior. *RSC Advances*, 2018, vol. 8(4), pp. 2100–2108.

12. Gorshkov V. S., Timashev V. V., Savelev V. G. *Metody fiziko-khimicheskogo analiza vyazhushchikh veshchestv* [Methods of physico-chemical analysis of binders]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1981, 335 p.

13. Bobkova N. M. *Fizicheskaya khimiya tugoplavkikh nemetallicheskih i silikatnykh materialov* [Physical chemistry of refractory non-metallic and silicate materials]. Minsk, Vysheyshaya shkola Publ., 2007, 301 p.

14. Gorshkov V. S., Savelev V. G., Fedorov N. E. *Fizicheskaya khimiya silikatov i drugikh tugoplavkikh soedineniy* [Physical chemistry of silicates and other refractory compounds]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1988, 400 p.