

## МАЛОЭНЕРГОЕМКИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИЗОВАННЫХ ИЗВЕСТКОВО-КРЕМНЕЗЕМИСТЫХ КОМПОЗИТОВ

Койчев А.А., Шинкевич Е.С., Луцкин Е.С., Линник Д.С.  
Одесская государственная академия строительства и архитектуры

**АНОТАЦІЯ:** В роботі обґрунтовані й описані, розроблені авторами, основні технологічні прийоми отримання і властивості ефективних поризованих композитів тепловологісного твердіння на основі трикомпонентного вапняно-кремнеземистого в'язучого.

**АННОТАЦИЯ:** В работе обоснованы и описаны, разработанные авторами, основные технологические приемы получения и свойства эффективных поризованных композитов тепловлажностного твердения на основе трехкомпонентного известково-кремнеземистого вяжущего.

**ABSTRACT:** In work developed by the authors the main technological methods of production and properties of porous effective composites of thermo-moisture hardening on the based on three component's lime-silica binder were justified and described.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** поризация, известково-кремнеземистые композиты тепловлажностного твердения, малоэнергоемкие технологии, активация.

### 1. АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМАТИКИ

В настоящее время остро стоит задача экономии энергоресурсов на отопление зданий и сооружений. Регулировать энергосбережение на этом этапе позволяет применение теплоэффективных стеновых материалов.

Получение материалов и изделий с улучшенными физическими свойствами за счет применения эффективных технологических приемов является важным аспектом решения проблемы ресурсосбережения в строительной отрасли.

Целью настоящего исследования является анализ технологических особенностей получения и оптимизация составов для эффективных стеновых изделий по энергосберегающей литьевой технологии с использованием песчаных бетонов на основе комплексно активированных известесодержащего вяжущего и мелкозернистого заполнителя [1, 2, 3, 4].

## 2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗВЕСТКОВО-КРЕМНЕЗЕМИСТЫХ КОМПОЗИТОВ ТЕПЛОВЛАЖНОСТНОГО ТВЕРДЕНИЯ

### 2.1. Особенности комплексной активации

К прогрессивным материалам и изделиям по уровню энергоемкости производства, показателям экологичности и уровню свойств среди множества других материалов относятся новые прогрессивные материалы на композиционном известесодержащем вяжущем, полученные с применением комплексной активации и твердеющие в условиях тепловлажностной обработки [1, 2, 3, 4].

В настоящей работе использован вариант комплексной активации известково-кремнеземистого вяжущего на негашенной извести. Для перехода от автоклавирования к тепловлажностной обработке реализована технологическая цепочка из шести различных видов активации, что является одной из технологических особенностей получения данного вида материалов. Последовательность технологических переделов связана с длительностью и очередностью загрузки компонентов различного минералогического происхождения в смеситель-активатор.

Каждый из видов активации сопровождается эффектами, которые создают условия для возможности проведения последующего вида активации. Так, механохимическая активация способствует разжижению смеси – снижению вязкости в 3 и более раз, что позволяет вводить в смесь тонкомолотую микродисперсную добавку в виде трепела и немолотый мелкозернистый заполнитель (кварцевый песок) без повышения водосодержания смеси.

Кислотная активация, за счет замены молотого кварцевого песка в вяжущем трепелом (или другими опал-кристобаллитовыми породами), позволяют снизить плотность смеси и материала на 20-25% и повысить водостойкость материала ( $k_p=1$ ). Эти технологические приемы способствуют сохранению либо повышению морозостойкости, не смотря на снижение плотности материалов.

Внутренняя щелочная термоактивация, за счет применения негашенной извести, повышает скорость образования гидросиликатов кальция, изменяется морфология и габитус новообразований. Также

создаются для несвязанной в ГСК извести условия для ее гидратационного твердения.

Немаловажным является сопутствующий термо- и механохимической видам активации эффект полиморфного перехода добавки природного двуводного гипса в водостойкий ангидрид.

### 2.1.1. Оценка эффекта внутренней термощелочной активации

Одной из технологических особенностей является получение силикатных бетонов на основе негашеной извести. Поэтому на первом этапе проведены исследования влияния вида извести (гашеная и негашеная) на структуру и свойства силикатных композитов. Для анализа влияния вида извести два шестифакторных натуральных эксперимента (один – для негашенной извести, второй – для гашенной). Эти эксперименты поставлены по одному и тому же плану типа "треугольники на кубе" – МТQ [5], что позволило провести сравнительный анализ двух экспериментов, а именно влияние вида извести. В обоих экспериментах варьировались одни и те же факторы, зафиксированные на одинаковых уровнях [6].

Относительное увеличение прочности за счет использования негашеной извести составляет  $\delta R_{сж}=2.2\div 14.4$  раза (рис. 1). Полученные результаты показали преимущества применения негашеной извести перед гашеной для высокоподвижных и литых бетонных смесей. Повышенная подвижность бетонных смесей аннулирует негативное влияние экзотермического эффекта негашеной извести. Температура такой смеси при заливке в формы не превышает  $40^{\circ}\text{C}$ , что обуславливает выбор сорта извести.

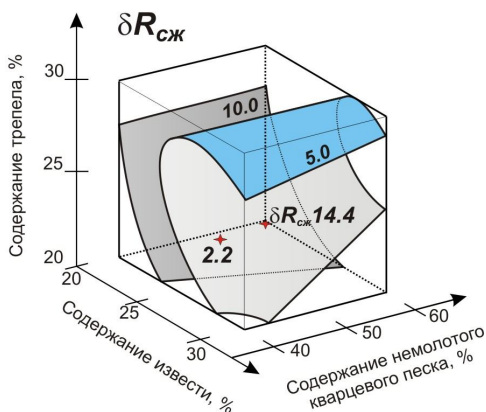


Рис. 1. Относительный прирост прочности при сжатии  $\delta R_{сж}$  за счет использования негашеной извести взамен гашеной под влиянием составов вяжущего и силикатобетонной смеси

## 2.2. Подбор и корректировка подвижности смеси с учетом требуемого уровня свойств

Диаграмма изменения осадки конуса под влиянием содержания в вяжущем негашеной извести и минеральной добавки при неизменном содержании в силикатобетонной смеси немолотого песка в количестве 60% представлена на рисунке 2а. Минимальное значение осадки конуса 15.5 см достигается на составах с максимальным содержанием негашеной извести и минеральной добавки. Максимальная осадка конуса 21.9 см достигается на составе с минимальным содержанием извести и минеральной добавки.

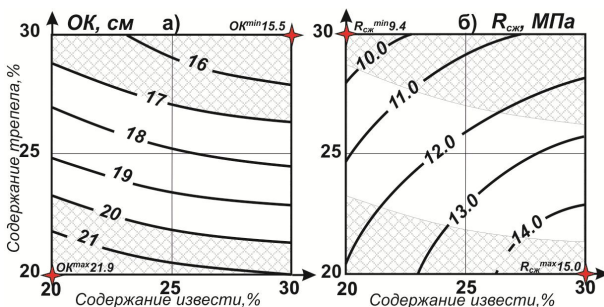


Рис. 2. Диаграммы для выбора и корректировки подвижности смеси с учетом требуемой прочности

Водотвердое отношение в области факторного пространства изменяется от 0.33 до 0.35. Прочность при сжатии  $R_{сж}$  в области осадки конуса 17÷20 см (область не заштрихована) изменяется в 1.5 раза, тогда как относительный средний размер капилляров  $d_k$  при этом изменяется незначительно: от 1.03 до 1.1 (рис. 2 б).

Следовательно, основные свойства силикатных композитов на известково-кремнеземистом вяжущем, существенно зависят от состава вяжущего, водотвердого отношения и содержания мелкозернистого заполнителя. Поэтому для получения заданных свойств необходимо иметь более точную оценку реологических параметров силикатобетонных смесей и при подборе водотвердого отношения максимальное отклонение подвижности смеси не должно превышать  $1 \pm 0.5$  см.

## 3. ЩЕЛОЧНАЯ АКТИВАЦИЯ ДОБАВКАМИ, СПОСОБСТВУЮЩИМИ ПОРИЗАЦИИ

На базе установленных оптимальных составов вяжущего, смеси и режимов твердения [1, 2, 3, 4] были запатентованы способы получения

условно-эффективных силикатных изделий неавтоклавного твердения (рис. 3).

С целью анализа возможности дальнейшего снижения плотности силикатных композитов, изучено влияние гидроокиси натрия  $\text{NaOH}$  и жидкое стекла  $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 + m\text{H}_2\text{O}$  на свойства полученных ранее материалов. Интерес к материалам с использованием жидкого стекла определяется также экологической чистотой и биологической устойчивостью получаемых материалов. Введение добавки жидкого стекла в известково-кремнеземистую смесь способствует ее поризации [7]. Кальций как очень активный элемент способен вытиснять натрий, как и другие элементы этого химического ряда металлов, из их естественных соединений. Одним из химических свойств натрия является поддержания кальция в растворенном состоянии. В присутствии натрия кальций находится в растворенном состоянии, способствуя протеканию реакции гидратации по сквозьрастворному механизму. Гидратационное твердение оксида кальция обеспечивает улучшение многих физико-механических свойств, в том числе прочности [8].

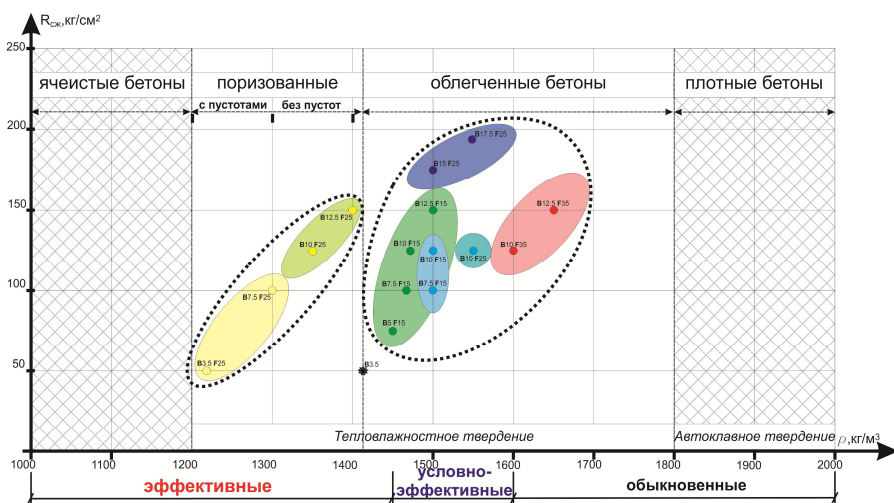


Рис. 3. Основные этапы разработки и оптимизации силикатных композитов тепловлажностного твердения (область не заштрихована)

Специальная постановка серии экспериментов с неорганическими добавками и без них позволила оценить степень поризации композитов за счет введения щелочесодержащих добавок. Введение добавок щелочи и жидкого стекла способствует увеличению объема смеси в 1.2-1.4 раза. На рисунке 3 показано, что плотность материала, содержащего добавки щелочи

и жидкого стекла, на 17-23% ниже плотности материалов без этих добавок. С другой стороны плотность материала без добавок добавками на 28-30% ниже плотности автоклавного силикатного кирпича. Прочность при сжатии изменяется от 120 до 185 кг/см<sup>2</sup>. Максимальная прочность (более 180 кг/м<sup>3</sup>) получена на составах, которые содержат 5% жидкого стекла, 0,5% щелочи и 4% гипса.

По ЭС модели (1) установлено, что под влиянием добавок щелочи и жидкого стекла при фиксированном значении добавки гипса ( $X_6=+1$ ) коэффициент  $\lambda$  изменяется от 0.24 до 0.51 Вт/м·К. Минимальное значение коэффициента теплопроводности получено на составах, содержащих 0.5% NaOH и 1% жидкого стекла, на смеси частиц трепела с удельной поверхностью  $S_{уд1}=400$  и  $S_{уд3}=600$  м<sup>2</sup>/кг в равном соотношении (рис. 4).

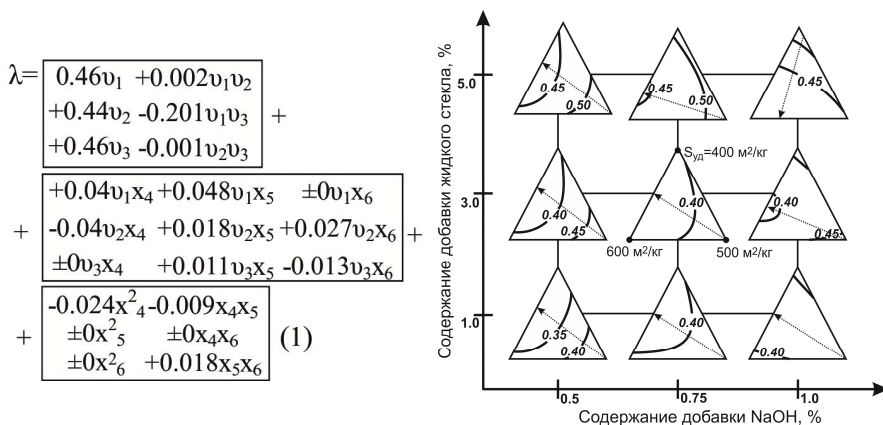


Рис. 4. Влияние добавок NaOH и жидкого стекла на коэффициент теплопроводности  $\lambda$  при фиксированном значении добавки гипса ( $X_6=+1$ )

Во всей области коэффициент размягчения больше чем 0.8, то есть материал водостойкий. На коэффициент размягчения  $k_p$  влияние добавок иное: максимальное значение  $k_p=1$  получено при содержании 0.75% NaOH и 5% жидкого стекла на удельной поверхности трепела  $S_{уд1}=400$  м<sup>2</sup>/кг.

Для анализа влияния характеристик структуры на свойства рассчитаны ЭС закономерности изменения пористости общей, открытой и закрытой, а также параметры капиллярной пористости, которые оценивались относительным средним размером капилляров и коэффициентом однородности распределения их по размерам. Морозостойкость материалов не менее 20 циклов.

На следующем этапе исследований проведен сравнительный

количественный анализ изменения свойств и характеристик структуры материалов с неорганическими добавками, способствующими поризации, и без них при постоянной общей пористости (рис 5).

Установлено, что при  $P_{\text{общ}} = \text{const} = 40\%$  введение неорганических добавок щелочи и жидкого стекла обеспечивает снижение коэффициента теплопроводности в 1.8-2.8 раза, повышение морозостойкости – до 1.5 раза, а трещиностойкости – в 1.2 и обеспечивает получение материалов с высоким коэффициентом водостойкости  $k_p \geq 0.95$ .

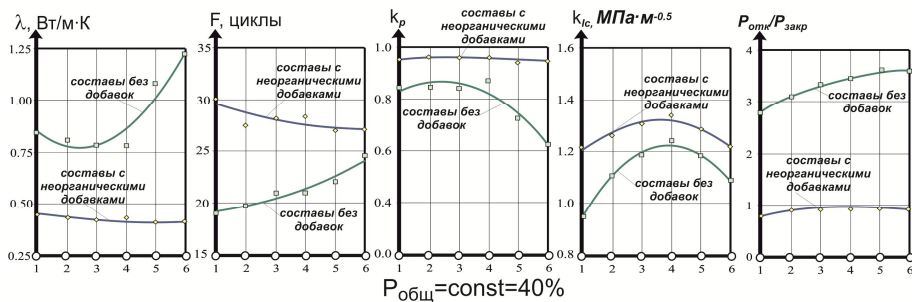


Рис. 5. Изопараметрический анализ изменения свойств и характеристик структуры материалов с добавками, способствующих поризации, и без них при постоянной общей пористости

Данное улучшение свойств связано с изменением параметров структуры. Так, в композитах с неорганическими добавками по сравнению с композитами без добавок, снижено в 3.5 раза соотношение открытых и закрытых пор, снижен в более чем в 3 раза относительный средний размер капилляров, а коэффициент однородности распределения их по размерам повышен более чем в два раза.

#### 4. ВЫВОДЫ

Таким образом, установлено, что введение в силикатные композиты тепловлажностного твердения добавок NaOH и жидкого стекла позволяет снизить коэффициент теплопроводности и повысить коэффициент размягчения композитов при тех же прочностных характеристиках. Введение этих добавок позволяет регулировать уровни свойств и способствует формированию требуемой для снижения коэффициента теплопроводности структуры порового пространства.

Полученные закономерности влияния добавок щелочи и жидкого

стекла на исследуемые свойства активированных силикатных композитов тепловлажностного твердения отличаются от полученных ранее закономерностей для силикатного неактивированного бетона автоклавного твердения и изделий на его основе, что свидетельствует о необходимости проведения дальнейших исследований в данном направлении.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Шинкевич О.С. Розвиток наукових основ отримання вапняно-кремнеземистих будівельних композитів неавтоклавного твердіння: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня докт. тех. наук: спец. 05.23.05 "Будівельні матеріали та вироби" / Шинкевич О.С. – Одеса, 2008. – 32 с.
2. Шинкевич Е.С. Технологические особенности производства силикатных изделий неавтоклавного твердения / Е.С. Шинкевич, Е.С. Луцкий // Строительные материалы. – Москва, 2008. – № 11. – С. 15-18.
3. Декл. пат. 64603 А Украина, МКИ 7 С04В28/20. Сырьевая смесь для получения модифицированных силикатных материалов и способ ее приготовления / [Е.С. Шинкевич, Н.В. Сидорова, Е.С. Луцкий, В.И. Сидоров, С.И. Политкин] – № 2003076631; Заявл. 15.07.2003; Опубл. 16.02.2004, Бюл. 2.
4. Shinkevich, E. Relationship between microstructure and properties of silicate composites on the basis of activated lime-silica binder / Lutskin E., Shinkevich E. // Proceeding of 13<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement. – Madrid, 2011. – P. 359-365.
5. Вознесенский В.А. ЭВМ и оптимизация композиционных материалов / В.А. Вознесенский, Т.В. Ляшенко, Я.П. Иванов, И.И. Николов. – Киев: Будивэльник, 1989. – 240 с.
6. Шинкевич Е.С. Анализ влияния неорганических добавок на физические свойства известково-кремнеземистых композитов неавтоклавного твердения // Е.С. Шинкевич, Е.С. Луцкий. А.А. Койчев // Вісник ОДАБА. – Одеса, 2011. – Вип. 44.– С. 406-411.
7. Кривенко П.В. Довговічність шлаколужного бетону / П.В. Кривенко, К.К. Пушкарьова. – К.: Будівельник, 1993. – 224с.
8. Осин Б.В. Негашенная известь как новое вяжущее вещество / Б.В. Осин. – М.: Промстройиздат, 1954 – 384 с.