

МАЛОЭНЕРГОЕМКИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИЗОВАННЫХ ИЗВЕСТКОВО-КРЕМНЕЗЕМИСТЫХ КОМПОЗИТОВ

Койчев А.А., Шинкевич Е.С., Луцкий Е.С., Линник Д.С.

Одесская государственная академия строительства и архитектуры
г. Одесса, Украина

АННОТАЦИЯ: 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: 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, малоэнергоёмкие технологии, активация.

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 известкосоудержающего вяжущего и мелкозернистого заполнителя [1 - 4].

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗВЕСТКОВО-КРЕМНЕЗЕМИСТЫХ КОМПОЗИТОВ ТЕПЛОВЛАЖНОСТНОГО ТВЕРДЕНИЯ

Особенности комплексной активации

К прогрессивным материалам и изделиям по уровню энергоёмкости производства, показателям экологичности и уровню свойств среди множества других

материалов относятся новые прогрессивные материалы на композиционном известкосодежащем вяжущем, полученные с применением комплексной активации и твердеющие в условиях тепловлажностной обработки [1 - 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), позволят 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 механохимическим видам активации эффект полиморфного перехода добавки природного двуводного гипса в водостойкий ангидрид.

Оценка эффекта внутренней термощелочной активации

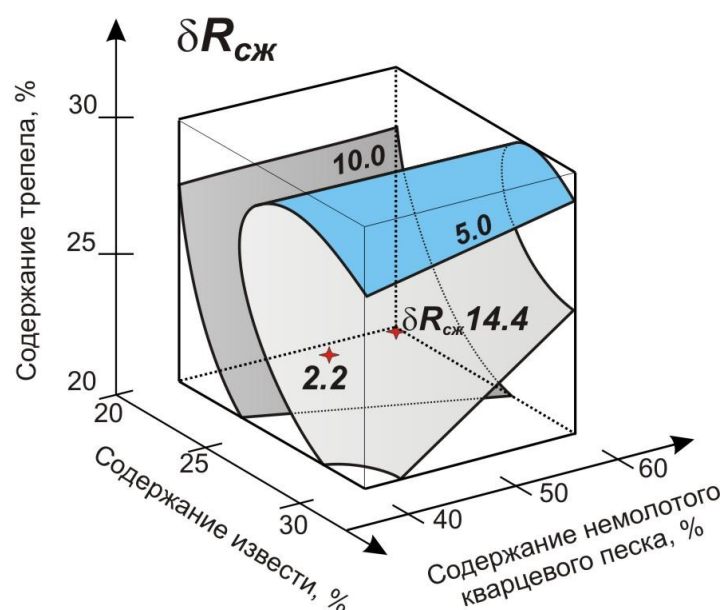


Рис. 1. Относительный прирост прочности при сжатии $\delta R_{сж}$ за счет использования негашенной извести взамен гашеной под влиянием составов вяжущего и силикатобетонной смеси

Одной из технологических особенностей является получение силикатных бетонов на основе негашеной извести. Поэтому на первом этапе проведены исследования влияния вида извести (гашенная и негашенная) 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 $\delta R_{сж}=2,2...14,4$ 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 должна превышает 40°C , что обуславливает выбор сорта извести.

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 рис. 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.

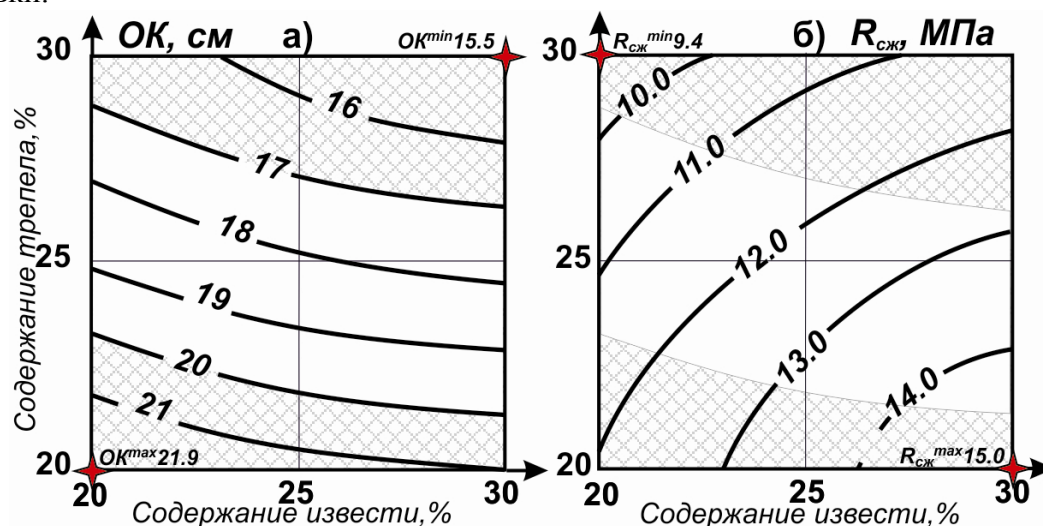


Рис. 2. Диаграммы для выбора и корректировки подвижности смеси с учетом требуемой прочности

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.

ЩЕЛОЧНАЯ АКТИВАЦИЯ ДОБАВКАМИ, СПОСОБСТВУЮЩИМИ ПОРИЗАЦИИ

На базе установленных оптимальных составов вяжущего, смеси и режимов твердения [1 - 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 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 вытеснять 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].

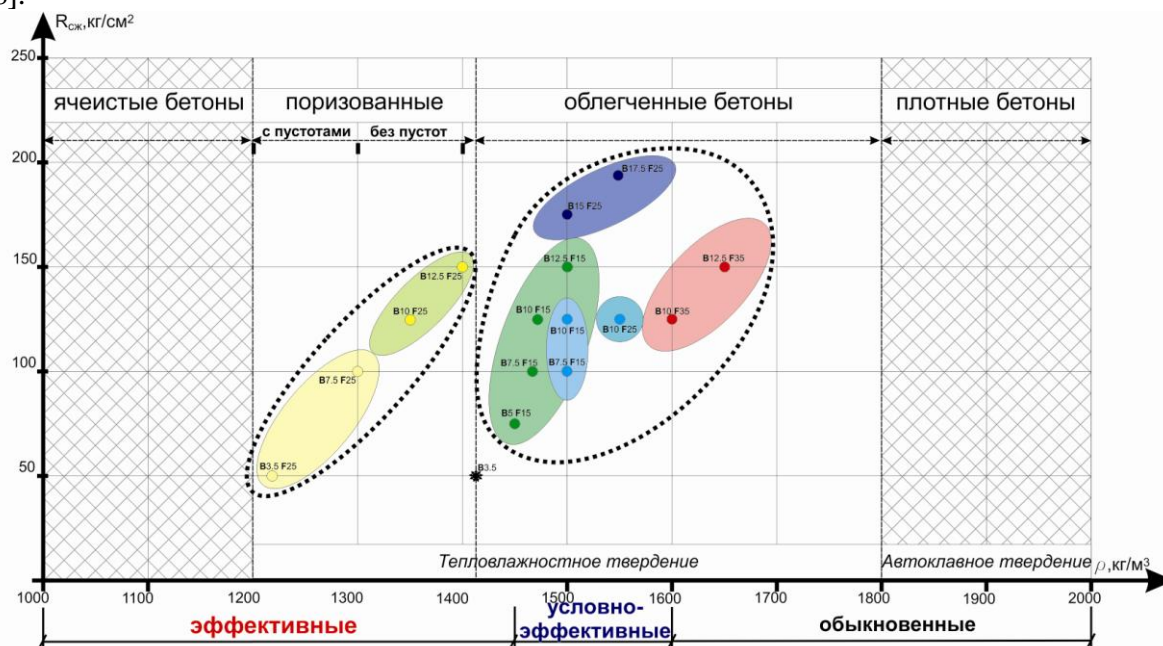


Рис. 3. Основные этапы разработки и оптимизации силикатных композитов тепловлажностного твердения (область не заштрихована)

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/см². Максимальная прочность (более 180 кг/м³) 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 λ 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 $S_{уд3}=600$ м²/кг в равном соотношении (рис. 4).

$$\lambda = \begin{aligned} & 0.46v_1 + 0.002v_1v_2 \\ & + 0.44v_2 - 0.201v_1v_3 + \\ & + 0.46v_3 - 0.001v_2v_3 \\ & + 0.04v_1x_4 + 0.048v_1x_5 \pm 0v_1x_6 \\ & - 0.04v_2x_4 + 0.018v_2x_5 + 0.027v_2x_6 + \\ & \pm 0v_3x_4 + 0.011v_3x_5 - 0.013v_3x_6 \\ & - 0.024x_4^2 - 0.009x_4x_5 \\ & \pm 0x_5^2 \pm 0x_4x_6 \\ & \pm 0x_6^2 + 0.018x_5x_6 \end{aligned} \quad (1)$$

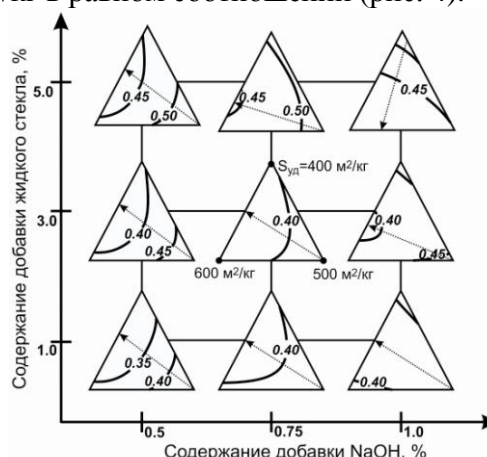


Рис. 4. Влияние добавок NaOH и жидкого стекла на коэффициент теплопроводности λ при фиксированном значении добавки гипса ($X_6=+1$)

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 $S_{уд1}=400$ м²/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).

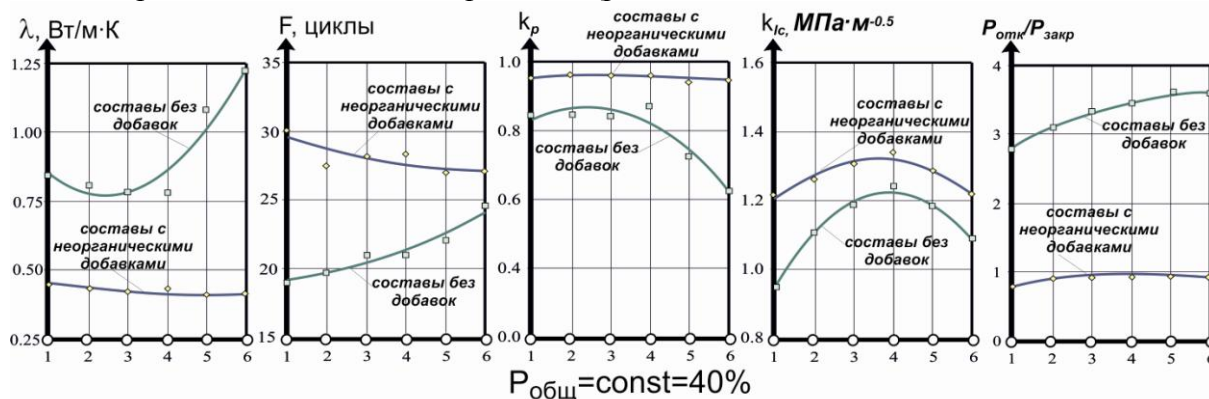


Рис. 5. Изопараметрический анализ изменения свойств и характеристик структуры материалов с добавками, способствующих поризации, и без них при постоянной общей пористости

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 $k_p \geq 0,95$.

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.

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. Луцкин // Строительные материалы. – Москва, 2008. – № 11. – С. 15-18.
3. Пат. 64603 А Украина, МКИ 7 C04B28/20. Сырьевая смесь для получения модифицированных силикатных материалов и способ ее приготовления / Е.С. Шинкевич, Н.В. Сидорова, Е.С. Луцкин, 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 13th International Congress on the Chemistry of Cement. – Madrid, 2011. – P. 359-365.
5. ЭВМ и оптимизация композиционных материалов / [В.А. Вознесенский, Т.В. Ляшенко, Я.П. Иванов, И.И. Николов]. – Киев: Будивельник, 1989. – 240 с.
6. Шинкевич Е.С. Анализ влияния неорганических добавок на физические свойства известково-кремнеземистых композитов неавтоклавного твердения // Е.С. Шинкевич, Е.С. Луцкин. А.А. Койчев // Вісник ОДАБА. – Одеса, 2011. – Вип. 44. – С. 406-411.
7. Кривенко П.В. Довговічність шлаколузкого бетону / П.В. Кривенко, К.К. Пушкарьова. – К.: Будівельник, 1993. – 224 с.
8. Осин Б.В. Негашенная известь как новое вяжущее вещество / Б.В. Осин. – М.: Промстройиздат, 1954. – 384с.

Статья поступила в редакцию 03.04.2013 г.