

**РЕАЛИЗАЦИЯ НОВЫХ ПРОГРЕССИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ
СИЛИКАТНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ
ПРИНЦИПОВ УСТОЙЧИВОГО РАЗВИТИЯ ЭКОСРЕДЫ**

Е.С.Шинкевич¹, Е.С.Луцкий¹, Г.Г.Бондаренко²

¹ *Одесская государственная академия строительства и архитектуры*

² *Николаевский строительный колледж*

Новые перспективы силикатного производства. Сохранение экосистемы Земли – одна из основных задач человечества. В этих условиях перед технологами и производителями стоят задачи, охватывающие как экономические, так и эколого-технологические аспекты производства строительных материалов. К одному из экологически чистых, качественных, комфортных и востребованных стеновых строительных материалов относятся газосиликатные и силикатные изделия.

Силикатные материалы становятся сегодня особенно привлекательными для производителей и потребителей данного вида продукции, так как научные исследования последних десятилетий показали широкий спектр нереализованных потенциальных возможностей, реализация которых позволит снизить себестоимость их производства, сведя к минимуму вредное воздействие на экосистему. Разработка и внедрение новых ресурсосберегающих технологий является одним из перспективных вариантов решения всегда актуального вопроса конкурентоспособности предприятий.

В работе представлены разработки материалов нового поколения на основе комплексно активированной силикатной смеси, которые сочетают в себе целый комплекс уникальных свойств и производятся по литьевой технологии с применением современных нанотехнологических приемов [1, 2].

Действующие заводы по производству силикатобетонных изделий располагают потенциальными возможностями для их технической модернизации при минимальных капитальных вложениях и достаточно низкой себестоимости продукции, которая удовлетворит интересы потребителей.

Простота и малогабаритность разработанной технологической линии позволит ее совмещать с существующими производственными мощностями на действующих силикатобетонных заводах. Создание на действующих заводах дополнительных малогабаритных новых высокотехнологических линий по выпуску широкой номенклатуры

силикатных изделий безавтоклавного твердения, в том числе стеновых, и внедрение таких прогрессивных технологических линий позволит сократить расход удельного топлива на 42-45%, электроэнергии – на 50-60% и энергозатраты, а также отопление зданий из данных материалов на 40-50%.

По свойствам и комфортности этот материал близок к природным аналогам, таким как туфы, пористые известняки и их разновидности, которые отличаются морозо-, воздухо- и карбонизационной стойкостью в условиях эксплуатации. Строение изделий из этого материала идентично такому "интеллектуальному" композиту как кость, но в пассивном варианте. Эти изделия отличаются пониженной плотностью при достаточно высокой прочности, высокими водо-, трещиностойкостью и теплоемкостью, благодаря которым создаются комфортные условия со стабильным температурным режимом в течении суток.

Актуальность внедрения данных "облегченных" технологических линий, сопутствующих основному производству силикатных изделий, заключается в том, что сегодня наблюдается повсеместный интерес экономически активной части населения к малоэтажным застройкам индивидуального типа. Предлагаемый материал может производиться различной конфигурации и назначения: стеновой, отделочный, облицовочный, архитектурные детали и элементы садово-паркового дизайна, что немаловажно для актуальной сегодня комплексной коттеджной застройки больших территорий.

Технологические особенности производства силикатных композитов тепловлажностного твердения. Переход от автоклавной обработки к тепловлажностной по энергосберегающим режимам обеспечен за счет реализации комплексной активации силикатобетонной смеси, что является одной из технологических особенностей получения данного вида материалов [1, 2].

Гидратация композиционного известково-кремнеземистого вяжущего при температуре $T=85^{\circ}\text{C}$ и атмосферном давлении реализуется с использованием в качестве компонентов вяжущего негашеной извести, молотой совместно с кварцевым песком, химически активного аморфно-кристаллического кремнезема с оптимальной площадью удельной поверхности, вводимого взамен части молотого кварцевого песка, и модифицирующих добавок в условиях высоких значений рН показателя смеси.

Технологией предусматривается комплексная активация силикатобетонной смеси, включая мелкозернистый наполнитель, равномерный разогрев смеси в формах на стадии предварительного выдерживания и тепловлажностная обработка (ТВО) при $T=85^{\circ}\text{C}$. Предварительный умеренный разогрев смеси в формах обеспечен применением негашеной молотой извести. Регулирование

экзопроцесса тепловыделения обеспечено оптимальными водотвердым отношением, содержанием добавок, строгой последовательностью загрузки компонентов, скоростью вращения рабочего органа скоростного смесителя-активатора и временем активации. Также возможно использование поверхностно-активных веществ и комплексных добавок полифункционального действия, микронаполнителей и нанодобавок [3]. Высокие показатели по подвижности и водосодержанию литых мелкозернистых смесей также нивелируют влияние экзотермического эффекта негашеной извести. Температура такой смеси при заливке в формы не превышает $40\div 60^{\circ}\text{C}$.

Традиционно термическая активация компонентов силикатобетонной смеси осуществляется в автоклавах, где в условиях повышенной температуры и давления происходит гидротермальный синтез гидросиликатов кальция (ГСК) – (патент №14195 от 05.10.1880, В. Михаэлис, Германия).

В условиях автоклавов осуществляется активация кристаллического кварца, связанная с возрастанием растворимости кремнезема (рис. 1а). Одновременно наблюдается тенденция к минимизации содержания известкового компонента в вяжущем, что обусловлено особенностями химической термодинамики извести: с повышением температуры растворимость извести падает (рис. 1б), хотя скорость растворения увеличивается, а растворимость кремнезема – возрастает [4].

В условиях ТВО при $T=85^{\circ}\text{C}$ аннулируется противоречие, связанное со снижением растворимости извести при увеличении растворимости кварца.

Таким образом, применение автоклавов связано с необходимостью увеличить растворимость кварцевого песка, переведя его из кристаллического состояния в химически активное аморфное состояние (рис. 1а). Многочисленные попытки замены кварцевого песка на аморфно-кристаллические породы ранее не увенчались успехом в связи с повышенной их водопотребностью, что приводило к снижению морозостойкости изделий.

Изготовление силикатных неавтоклавных изделий литьевым способом дает возможность весомой замены кварцевого песка на породы, содержащие аморфный и аморфно-кристаллический кремнезем (трепелы, опоки, диатомиты и т.д.).

Литьевая технология является одной из эффективных ресурсосберегающих технологий. При изготовлении изделий из высокоподвижных и литых смесей реализуется возможность комплексной активации.

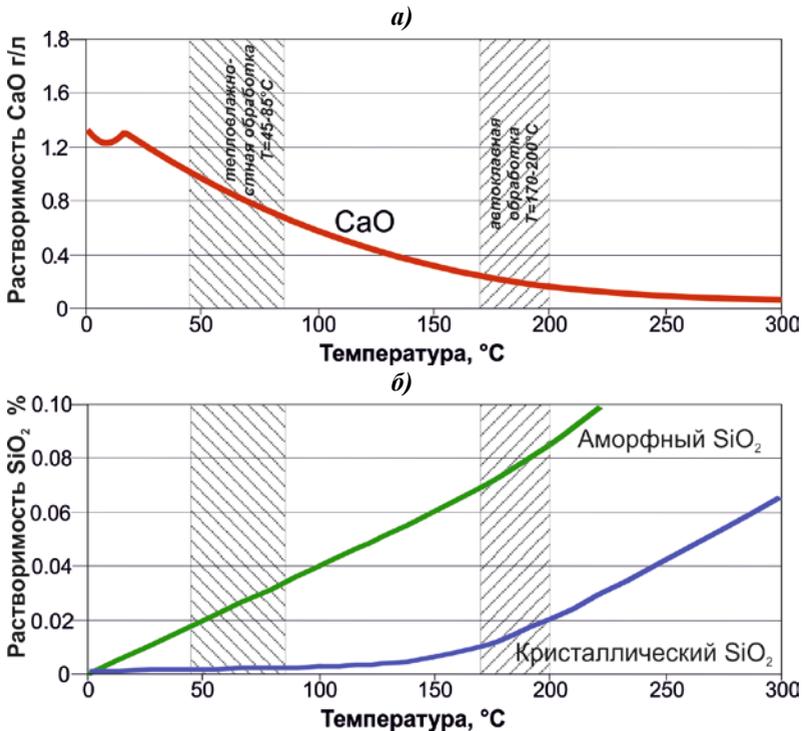


Рис. 1. Изменение растворимости компонентов активированной силикатной смеси под влиянием температуры: извести (а) и кремнеземистых компонентов силикатной смеси (б)

Наличие в составе материала некоторых видов высокоосновных гидросиликатов кальция типа гиллебрандита, фошагита определяет высокую морозо-, воздухо- и карбонизационную стойкость силикатных изделий в условиях эксплуатации. Тогда как, для автоклавных материалов исследования проводились в направлении синтеза низкоосновного стабильного тоберморита, который образуется при минимизации содержания извести. Изотермическая обработка проводилась вплоть до полного ее связывания.

Таким образом, автоклав необходим для того, чтобы обеспечить "жесткий" и достаточно энергоемкий режим активации кварцевого песка. Реализованная возможность замены традиционного "жесткого" режима активации на комплекс "мягких" взаимосвязанных режимов и условий активаций обеспечивает достаточную растворимость извести при высокой растворимости кремнеземистых компонентов (рис. 1).

Нанотехнологические приемы комплексной активации. Комплексная активация осуществляется в водной среде скоростных

смесителей-активаторов и реализуется в виде последовательного цикла элементарных технологических приемов. Комплексная активация включает в себя последовательный цикл различных видов и способов активации: механохимическая активация компонентов силикатной смеси, химическая (слабокислотная) – за счет введения аморфно-кристаллического кремнезема, химическая (щелочная) – за счет повышенных значений pH среды, внутренняя термоактивация – за счет экзотермии негашеной молотой извести и внешняя термоактивация в условиях ТВО. Каждый из видов активации сопровождается эффектами, которые создают условия для возможности проведения последующего вида активации.

Обширные исследования по активации показывают положительное влияние на свойства различных видов дефектов и дислокаций. Именно термодинамически не устойчивые контакты отличаются высокой прочностью. Различные виды активации будут обуславливать превалирование того либо иного вида деформаций структуры твердой фазы. Отличия будут обусловлены степенью и длительностью внешних и внутренних воздействий.

Известно, что образование дефектов в существенной мере определяет свойства строительных композитов. Общеизвестно, что точечные дефекты играют основополагающую роль в механизмах диффузии и электрокинетических процессах, а линейные дефекты, которые являются основными элементами, определяющими прочность и хрупкое разрушение [5].

Результатом комплексной активации является образование линейных дефектов, дислокаций и точечных вакансий и замещений. Кроме того, может происходить изменение углов между связями и появление оборванных связей, приводящих к образованию свободных радикалов в кристаллах с ковалентными связями и аморфизации поверхности кремнеземистых компонентов.

Механохимическая активация. При наличии в неорганической твердофазовой системе воды реализуется "метод мягкого механохимического синтеза". В такой системе создаются условия для протекания гидротермальных процессов.

Как нанотехнологический прием, механохимическая активация позволяет снизить вязкость известково-кремнеземистого вяжущего в 3 и более раз [1]. Этот эффект снижения вязкости использован для компенсации повышенной водопотребности смеси за счет введения высокопористого аморфно-кристаллического компонента и проведения активации вяжущего совместно с мелкозернистым наполнителем. Химическая (слабокислотная) активация осуществлена за счет введения высокопористого аморфно-кристаллического компонента. Такой вид активации повышает содержание растворимого кремнезема в смеси. Замена молотого кварцевого песка в вяжущем

пористыми опал-кристобаллитовыми породами позволяют повысить водо- и морозостойкость изделий при снижении их плотности более чем на 25%.

Образующиеся в порах пористых опал-кристобаллитовых пород новообразования, в частности тоберморитоподобный гель SCH(A), гиллебрандит В и С и фошагит характеризуются наноразмерами. Образовавшиеся частицы С-S-H имеют трехмерный наноразмер, поэтому могут рассматриваться как гель, но не обязательно аморфный. Диспергированные высокопористые опал-кристобаллитовые породы ($P_o=60\%$) служат "нанореактором", стенки которого ограничивают в пространстве рост новообразований [6, 7].

Внутренняя термоактивация осуществляется за счет экзотермии негашеной молотой совместно с кварцевым песком извести. В процессе внутренней термоактивации повышается скорость образования гидросиликатов кальция, изменяется морфология и габитус новообразований, создаются для несвязанной в ГСК извести условия для ее гидратационного твердения. Основным эффектом – повышение прочности силикатных материалов в 15 и более раз по сравнению с материалами на гашеной извести.

Этот вид активации способствует образованию активных центров в виде дополнительных точечных дислокаций (вакансий и замещений) на зерне кварца и более длительному времени их существования на поверхности частиц в период механохимической активации. Доказательством возможности образования замещений в узлах кристаллических решеток служит образование в шлакощелочных вяжущих сложных металлосодержащих соединений [8, 9]. Немаловажным является сопутствующий комплексной активации эффект полиморфного перехода гипса в водостойкий ангидрид.

Щелочные и щелочесодержащие добавки повышают термодинамическую неустойчивость системы в результате смещения равновесия за счет образования дополнительных дефектов на поверхности кремнеземсодержащих компонентов. Щелочная активация осуществлялась совместным ведением добавок щелочи NaOH и жидкого стекла $Na_2O \cdot nSiO_2 + mH_2O$ в активированную известково-кремнеземистую смесь. Интерес к материалам с использованием жидкого стекла определяется их экологической чистотой и биостойкостью.

Как показали результаты исследований, именно совместное введение этих добавок способствует резкому улучшению свойств и дополнительному снижению плотности за счет поризации известково-кремнеземистой смеси. Объем смеси возрастает более чем в 1.5 раза. Щелочесодержащие добавки способны к поризации смесей при определенных условиях. Низкотемпературная поризация обеспечена введением в процессе активации в состав смеси для силикатной

матрицы добавок жидкого стекла $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 + m\text{H}_2\text{O}$ и гидроокиси натрия NaOH в присутствии негашеной молотой извести.

Введение этих добавок способствует упрощению условий термической обработки изделий и дополнительному снижению температуры при обеспечении необходимой растворимости кремнезема (рис. 2) за счет повышения водородного показателя pH среды. Величина pH регулируется величиной площади удельной поверхности аморфно-кристаллического кремнезема (рис. 3). Кроме того, повышение pH системы обуславливает создание благоприятных условий для долговечности новообразований ГСК на стадии эксплуатации при $11.5 \leq \text{pH} \leq 12.5$. За счет перечисленных способов активации обеспечены условия для создания необходимой растворимости кремнезема при высокой растворимости извести.

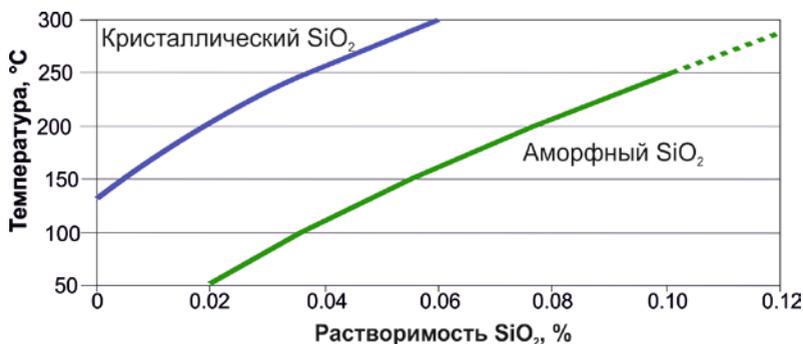


Рис. 2. Влияние температуры на растворимость кремнеземистых компонентов активированной силикатной смеси

Основные свойства и характеристики структуры поризованных композитов.

По результатам экспериментов установлены оптимальные режимы активации, составов вяжущего и смеси, а также режимы твердения [1]. В экспериментах варьировалось содержание неорганических добавок и изменялась величина фиксированных значений площади удельной поверхности тонкомолотой добавки аморфно-кристаллической структуры: $S_{\text{уд}1} = 400 \text{ м}^2/\text{кг}$, $S_{\text{уд}2} = 500 \text{ м}^2/\text{кг}$, $S_{\text{уд}3} = 600 \text{ м}^2/\text{кг}$.

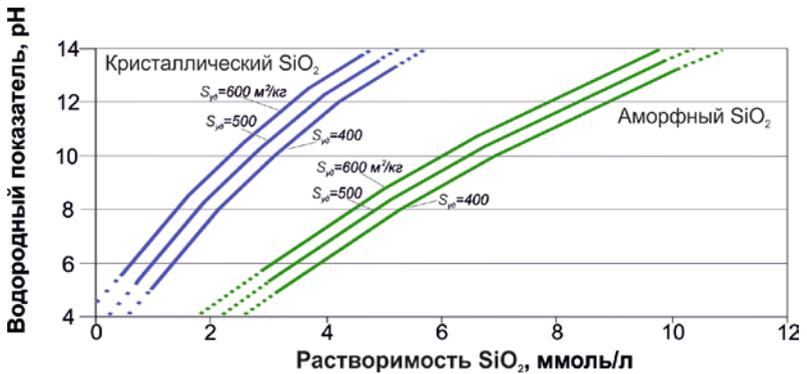


Рис. 3. Влияние значений pH среды смеси с учетом площади удельной поверхности кремнеземистых компонентов активированной силикатной смеси на их растворимость

Плотность поризованного материала составляет 1250-1450 кг/м³, что на 20-25% ниже плотности матричного материала и на 25-40% ниже плотности автоклавного силикатного бетона. Прочность при сжатии поризованного и матричных материалов одинакова – от 125 до 200 кг/см² и более. Введение наномодифицирующих кремнеземсодержащих добавок повышает прочность при сжатии до 300 кг/см². Получение силикатных композитов нового поколения обусловило необходимость разностороннего исследования комплекса свойств и параметров структуры. Для разработанных материалов определено более 50 свойств и характеристик структуры, в частности: механические свойства – предел прочности при сжатии $R_{сж}$, предел прочности при растяжении на изгиб $R_{изг}$, микротвердость H , адгезия; параметры механики разрушения – вязкость разрушения (критический коэффициент интенсивности напряжений при нормальном отрыве) K_{Ic} , начальный модуль упругости E , коэффициент Пуассона μ , полная работа разрушения (скорость высвобождения упругой энергии) G_{Ic} , коэффициент деструктивной стойкости $k_{дс}$, коэффициент технологической поврежденности Q ; физические свойства – плотность ρ поризованных композитов и их матрицы, водопоглощение; гидрофизические свойства: водостойкость (коэффициент размягчения) k_p , морозостойкость F , паропроницаемость; теплофизические свойства – теплопроводность (коэффициент теплопроводности) λ , теплоемкость, термическое сопротивление R ; характеристики порового пространства, фазовый и минеральный количественный и качественный составы новообразований.

Под влиянием содержания добавок и их площади удельной поверхности свойства могут регулироваться в широких пределах, что

позволяет проводить оптимизацию различных составов с учетом назначения изделий и области их применения.

Полученные материалы характеризуются коэффициентом размягчения больше чем 0.9-1.0. Коэффициент теплопроводности λ изменяется от 0.2 до 0.5 Вт/м·К, критический коэффициент интенсивности напряжений при нормальном отрыве K_{Ic} изменяется от 0.8 до 1.6 МПа·м^{-0.5}, т.е. эти показатели изменяются более чем в 2 раза. Максимальные значения критического коэффициента интенсивности напряжений поризованных композитов равно значению K_{Ic} матричного материала, а минимальные значения поризованных композитов в 2 раза выше значений K_{Ic} матричного материала.

Существенное изменение свойств является результатом изменения параметров структуры. В поризованных композитах с перечисленными добавками по сравнению с композитами без них, снижено в 3.5-4.0 раза соотношение открытых и закрытых пор и в более чем в 3 раза – относительный средний размер капилляров. Таким образом, модификация перечисленными добавками привела к улучшению свойств, в том числе прочности, теплопроводности, морозо-, водо- и трещиностойкости при снижении его плотности.

На основе математической теории планирования экспериментов оптимизированы составы для получения поризованных композитов безавтоклавного твердения на основе комплексно активированных силикатных сырьевых смесей с высокими показателями качества. По результатам проведенных научных исследований рассчитано более 100 экспериментально-статистических моделей, которые представляют собой базу данных для компьютеризации производственных процессов. Однако следует учитывать, что эти закономерности носят локальный характер.

Эти локальные модели процессов описывают изменение перечисленных выше свойств под влиянием содержания добавок, гранулометрии, соотношения компонентов, условий и режимов получения изделий в достаточно широком диапазоне влияния перечисленных добавок, компонентов, режимов и изменяющихся свойств. По разработанной авторами методике, компьютерный подбор оптимальных составов осуществляется с учетом возможных технологических погрешностей и допусков при измельчении компонентов.

Блок этих моделей и разработка программного обеспечения для подбора составов служит базой данных для компьютеризации процесса ежедневной корректировки составов с учетом температурно-влажностных параметров окружающей среды и возможных естественных отклонений в минеральном, химическом и гранулометрическом составе компонентов.

Компьютеризация подбора составов силикатной смеси и

технологических режимов обработки изделий позволяет также мобильно переходить от производства одного вида изделий к другому с отличными от предыдущего варианта составами и, соответственно, эксплуатационными свойствами (с учетом потребностей потребителей) либо на выпуск изделий с другими свойств и назначением с заменой форм для заливки силикатной массы.

Полученная в ходе научно-экспериментальных исследований база данных действительна только для конкретных карьеров, сырья и поставщиков. И при изменении основных компонентов смесей, содержания и вида добавок необходимо проведение корректировки базы данных с учетом видом используемого смесителя-активатора и карьеров сырьевых материалов.

Заключение

Показаны преимущества и перспективы производства силикатных изделий нового поколения безавтоклавного твердения по энергосберегающим и экологически безопасным технологиям с использованием доступных нанотехнологических приемов. Показаны возможности компьютеризации производственных процессов на базе создания программного обеспечения из блоков экспериментально-статистических моделей и разработанных методов для мобильного и качественного подбора составов с высокой степенью достоверности результатов.

Summary

In work advantages and prospects of production of silicate articles of non-autoclave hardening of the new generation of energy efficient and environmentally sound technologies with using nanotechnology techniques available are shown.

Литература

1. 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. Луцкин, В.И. Сидоров, С.И. Политкин] – № 2003076631; Заявл. 15.07.2003; Оpubл. 16.02.2004, Бюл. 2.
2. Шинкевич Е.С. Технологические особенности производства силикатных изделий неавтоклавного твердения / Е.С. Шинкевич, Е.С. Луцкин // Строительные материалы. – Москва, 2008. – № 11. – С. 15-17.
3. Баженов Ю.М. Конструирование структур современных бетонов: определяющие принципы и технологические платформы / Ю.М. Баженов, Е.М. Чернышов, Д.Н. Коротких // Строительные материалы. – Москва, 2014. – №3. – С. 6-14.
4. Бабушкин В.И. Термодинамика силикатов / В.И. Бабушкин, Г.М.

Матвеев, О.П. Мчедлов-Петросян. – Москва: Стройиздат, 1986. – 407 с.

5. Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуации / Пер. с англ. Изд. 2-е. – Москва: Едиториал УРСС, 2003. – 280с.

6. Shinkevich E. Structure durability, deformation properties and fracture mechanics parameters of advanced silicate materials / E.Shinkevich, Yu.Zaytsev, E.Lutskin, G.Bondarenko, A.Tymnyak // Proceeding of 2nd Int. Conf. on Microstructural related Durability of Cementitious Composites. – Amsterdam, Netherlands, 2012. – P.244-252.

7. Lutskin E. Relationship between microstructure and properties of silicate composites on the basis of activated lime-silica binder / E.Shinkevich, E.Lutskin // Proceeding of 13th International Congress on the Chemistry of Cement. – Madrid, Spain 2-8 July 2011. – P. 359.

8. Рахимова Н.Р. Композиционные вяжущие для иммобилизации токсичных и радиоактивных отходов / Н.Р. Рахимова, Р.З. Рахимов, О.В. Стоянов // Вестник Казанского технологического университета. – Казань, 2013. – т.16. – №4. – С.175-182.

9. Кривенко П.В. Щелочные цементы / П.В. Кривенко, Р.Ф. Рунова, М.А. Саницкий, И.И. Руденко. – Киев, 2015. – 445 с.