

УДК 666.973.6

ПОЛІМОРФІЗМ КРЕМНЕЗЕМИСТОГО КОМПОНЕНТА В АВТОКЛАВНИХ СИЛІКАТНИХ ГАЗОБЕТОНАХ

В. Р. Сердюк, О. В. Христич

Встановлено можливість використання місцевих пісків з підвищеним вмістом глинистих частинок та золи-винос замість кремнеземистого компонента при виробництві ніздрюватих бетонів автоклавного тверднення.

Установлена возможность использования местных песков с повышенным содержанием глинистых частиц и золы-вынос вместо кремнеземистого компонента при производстве ячеистых бетонов автоклавного твердения.

Set to use local sand with high content of clay particles and ash-carry instead of siliceous component in the production of cellular concrete autoclave curing.

Вступ

Ніздрюватий бетон (газобетон, пінобетон) є екологічно чистим, ефективним будівельним матеріалом, який виготовляється з використанням місцевої і відносно недорогої сировини: піску, інших побічних продуктів промисловості і вяжучих речовин. Вяжуче може бути: цементне, вапняне, цементно-вапняне, вапняно-цементне, шлаколужне, вапняно-білітове, високозольне вапняне, цементне.

Особливо актуальним для України є збільшення обсягів виробництва ніздрюватого бетону автоклавного твердіння як конструктивно-теплоізоляційного матеріалу. В європейських країнах виробі з цього бетону в частці стінових матеріалів складають біля 50 %, а в Німеччині, Франції, Польщі, Чехії, Швеції, Фінляндії, Естонії, Білорусії – більше 50 %. Якщо в країнах Західної Європи на 1 тис. осіб виробляється 200-300, в Білорусії – 270, в Росії – 55, то в Україні – 17 м³.

Для виробництва ніздрюватого бетону використовуються доступні будівельні матеріали (цемент, вапно, пісок), а температура гідротермальної обробки здійснюється при 175-205 °С. Обсяг виробництва ніздрюватих бетонів зріс з 100 тис. м³ в 2000 році до 800 тис. м³, в 2008 році за рахунок будівництва нових заводів та реконструкції існуючих потужностей, які збереглися з часів існування СРСР. Після виходу з кризи потенціал вітчизняного виробництва ніздрюватого бетону в 2012-2013 роках може наблизитися до 3 млн. м³ в рік.

За наукової підтримки ВНТУ у Вінницькій області завершується будівництво заводу по виробництву ніздрюватого бетону. Як кремнеземистий компоненту використовуються кварцеві піски з підвищеним вмістом глинистих компонентів та передбачається використання золи-винос. Оскільки кремнеземистий компонент в умовах підвищеної температури і вологості виступає як компонент вяжучого, то особливої уваги заслугоує дослідження вибору кремнеземистого компонента. Автоклавна обробка забезпечує технічний синтез цементуючої зв'язки в штучному конгломераті в умовах підвищеного тиску та температури

Кремнеземистий компонент автоклавного газобетону

Як кремнеземистий компонент газобетонів нормативні документи [1] передбачають застосування кварцового піску з вмістом SO₂ не менше 85 %, слюди не більше 3 %, мулистих і глинистих домішок не більше 3 % і не більше 1 % глинистих домішок типу монтморіллону. Допускається застосування польвошпатового піску з вмістом кварцу не менше 60 %.

Крім того, можуть бути використані тонкодисперсні вторинні продукти збагачення руд, що містять SiO₂ не менше 60 %, залістистих мінералів не більше 20 %, сірчаних сполук у перерахуванні на SO₃ не більше 2 %, їдкового лугу в перерахунку на Na₂O не більше 2 %, пілоподібних, глинистих часток - не більше 3 %, слюди – не більше - 0,5 %.

Кисла зола-винесення ТЕС з електрофільтрів від спалювання вугілля повинна мати склоподібних і оплавлених часток не менше 50 %, втрати при прожарюванні повинні бути не менше 3% для бурого вугілля і не більше 5 % для золи кам'яного вугілля. Питома поверхня зол

бурого вугілля повинна бути - не менше 4000 см²/г і не більше 5000 см²/г для кам'яновугільних зол. Зола повинна витримувати випробування на рівномірність зміни об'єму.

Регламентується дисперсність меленого піску і побічних продуктів, що містять кремнезем. Їх питома поверхня повинна становити для пористого бетону щільністю 500 кг/м³ 2700-3000 см²/г, при щільності 600 кг/м³ - 2300-2700 см²/г, при щільності 700 кг/м³ - 2000-2300 см²/г і для бетону щільністю 800 кг/м³ - 1500-2000 см²/м.

Дотримання вимог процентного вмісту у складі кремнеземистого компонента SiO² не гарантує успіху технологу, оскільки властивості автоклавних силікатних матеріалів залежать і від умов автоклавної обробки і від фазового стану самого кремнеземистого компонента. Використання природних мінеральних добавок, техногенних кремнеземвміщуючих продуктів в технології автоклавних силікатних матеріалів потребує вивчення фазового стану кремнезему.

Для прикладу використаємо дані авторів [2], в яких досліджувались суміші з вмістом CaO:SiO² = 1 і 2. Суміші зразків готувалися з використанням кремнеземистого компонента: аморфного кремнезему, кварцового скла, жильного кварцу, кристобаліта, у яких вміст SiO² коливався в межах 98,3-99,5 %. Результати випробувань зразків після автоклавної обробки за режимом 1,5+6+1,5 при температурі 175 і 205 С° наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Міцність і щільність зразків після автоклавної обробки

Кремнеземистий компонент	Співвідношення CaO/SiO ₂	Температура в автоклаві, °С			
		175		203	
		Rcm, МПа	Щільність, кг/см ³	Rcm, МПа	Щільність, кг/см ³
Аморфний кремнезем (SiO ₂ 98,9 %)	1,0	13,77	1,03	15	0,98
	2,0	5	1,03	15	0,95
Кварцове скло (SiO ₂ 98,9 %)	1,0	49,5	1,33	24,5	1,24
	2,0	27,9	1,27	17	1,28
Жильний кварц SiO ₂ (98,3 %)	1,0	41	1,40	88	1,30
	2,0	19	1,38	16	1,34
Кристобаліт SiO ₂ (99,5 %)	1,0	67	1,44	37	1,32
	2,0	52,5	1,35	36	1,22

Поліморфними називають тверді речовини, що мають однаковий валовий хімічний склад, але різні кристалічні решітки (кварц - кристобаліт). Таким чином, поліморфізм позначається на технологічному процесі гідротермального синтезу і на властивостях силікатних матеріалів. Поліморфні перетворення можуть бути викликані температурним фактором, зміною тиску, вологості, періодичними і змінними механічними впливами. Вони відбуваються при невеликих переміщення іонів із становища, яке вони займали у вихідній структурі (поліморфізму-зсуву) і в результаті перетворень, пов'язаних з перебудовою атомів. Такі перетворення відбуваються досить повільно, і метастабільна форма може зберігатися досить довго. Іонообмінні властивості мінералів змінного складу можуть відігравати істотну роль у технологічному процесі при гідротермальній обробці силікатних матеріалів. Заміщення одного іона іншим з однаковими зарядами (ізоформізм) або різного заряду (ковалентний ізоморфізм), як здатність хімічних елементів заміщати один одного в кристалічній решітці, ускладнює розшифрування формули речовини.

Ефективність поліморфізму наглядно демонструється при грануляції доменного шлаку, який за рахунок грануляції (різкого охолодження) і лужних домішок набуває властивості гідралчного вяжучого. Підвищення хімічної активності доменних шлаків пов'язано зі зміною координації деяких іонів при утворенні кристалічних структур. При енергетично нерівноцінному ізоморфно заміщенню Si⁴⁺ на Al³⁺ зв'язок іона компенсатора з (AlO₄)⁵⁻ слабший, ніж з киснем, і тому його гідроліз протікає більш інтенсивно[3].

Визначальну роль у формуванні будівельних властивостей і процесів твердіння вяжучих в автоклавних матеріалах виконують гідросилікати кальцію. Численні дослідження, проведені ще в 50-60 роки за кордоном і в колишньому СРСР показали, що склад гідросилікатів змінюється в

широких межах в залежності від вихідної сировини, співвідношення компонентів та умов гідротермальної обробки матеріалу. До цього часу були досить добре вивчені і ідентифіковані біля 30 гідросилікатів кальцію, у тому числі і більше 10 природних, крім того, встановлено декілька фаз [4]. При гідратації силікатів кальцію утворюються гідросилікати кальцію різного складу і в фазах CSH відбувається незначна заміна іонів S^{4+} та Ca^{2+} на іони Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} .

В літературних джерелах є різні думки про форму фаз CSH, частково структура CSH(I) описується як пластинчаста, а структура CSH(II) як волокниста. Однак новіші дослідження (інститут будівельних матеріалів Фінгера), проведені на електронному мікроскопі (ESEM) з автоемісійним катодом, який дозволяє досліджувати проби в їх початковому стані, захищаючи їх від висихання і дегідратації, не підтвердили цю точку зору: при дослідженні спостерігалися голчасті волокна з гострими кінцями, що з'єднуються між собою. Таке з'єднання волокон за принципом "замка-блискавки" пояснює високе наростання міцності бетону за рахунок продуктів гідратації мінералів C_3S і C_2S . Тип фаз CSH залежить, в першу чергу, від водоцементного відношення. Чим воно вище, тим менше вапна містять гідрати. У ході гідратації при переході C_3S і β - C_2S у фази CSH зменшується співвідношення C/S. Причиною цього є зростаюча ступінь полімеризації силікатних іонів. Силікатні фази клінкеру, структура яких представлена мономірними одиницями, переходять а полімерні гідросилікати [5].

Зола-винесення, отримана на вітчизняних теплових станціях характеризується підвищеним вмістом кварцу, є кислою і складається з склоподібної фази, що зумовлює її високу активність по відносно цементу або вапна в процесі автоклавної обробки.

Золи від спалювання вугілля, що містять підвищений вміст лужних оксидів по суті мають властивості вяжучих речовин. Сланцева зола домелюється з добавкою 10 % піску в кульовому млині, залишок піску подається в змішувач. В наш час естонської АТ "Silber" випускає до 60 тис. м³ на рік стінових блоків з сланцезольного пористого бетону [6].

В традиційних українських теплових електростанціях спалювання вугілля відбувається при температурі в межах 1200-1650 °С, і процес супроводжується виділенням великої кількості парникових газів.

В останні роки в розвинених країнах використовуються "чисті" технології спалювання вугілля і найбільш перспективним є флюїдне спалювання палива. Технологія горіння тонкоподрібненого вугілля разом з вапняком, що діє як сорбент діоксиду сірки, відбувається при температурі 850 °С. Діоксид сірки в процесі горіння реагує з введеним сорбентом і в додатковому очищенні продуктів спалювання (викидів в атмосферу) не виникає потреби [7-8]. В флюїдальній золі суттєво зменшується кількість скловидної фази і зростає аморфна фаза.

Зола, отримана при спалюванні палива в киплячому шарі, має підвищений вміст ангідриду, активного кварцу і рентгеноаморфного алюмосилікату, що суттєво впливає на пуцоланову активність золи. Більш низька температура спалювання в "киплячому шарі" виключає присутність намертво випаленого вапна, неактивного муліта і забезпечує зменшений вміст вуглецю [8-9].

За даними [10] при спалюванні вугілля з біомасою в котлах з киплячим шаром зменшуються викиди в атмосферу SO_2 і NO_x , мають місце певні зміни хімічного складу золи, в золі виявлено збільшення P_2O_5 та зменшується вміст природних радіонуклідів. Зола отримана при спалюванні вугілля і 20 % тирси або дробленої деревини містить значно менше скловидної фази.

Порівняльний хімічний склад основних оксидів, що містяться в золах наведено в табл. 2.

Як видно з табл. 2 спільним для різних зол є наявність в їх складі від 30 до 50 % кремнезему, Al_2O_3 в межах 7-25 % та оксидів $CaO+MgO$ від 3 до 45 %, які надають золі гідравлячні властивості і вона розглядається як компонент вяжучого або саме вяжуче. За умови високого вмісту SiO_2 зола-винос виконує функції кварцевого піску.

З часом українські теплові електростанції будуть переведені на екологічні способи спалювання вугілля, а флюїдальні золи мають знайти застосування в технології виробництва будівельних матеріалів і зокрема газобетонів автоклавного твердіння.

Дослідження [10-11] підтверджують використання традиційної золи-винос і флюїдальної літучої золи для виробництва ніздрюватих бетонів.

Вміст основних оксидів в різних видах зол

Найменування матеріалу	Вміст оксидів, %				
	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
Груба австрійська зола	27,2	37,7	2,0	13,6	3,6
Трипільська зола	58,1	1,2	0,1	23,6	3,2
Зола-винос, Ладижинська ТЕС	50,9	2,86	1,9	24,6	4,5
Сланцева зола	31,0	39	4,5	7,4	5,8
Флюїдальна зола (Польща, ТЕС Жерань)	32-40,8	9-21	1,3-3,5	16-21	3-7,5
Китайська зола м. Чунцин	39,8	3,3	0,6	25,3	13,2

Для отримання високоміцних гідралічних в'язучих для автоклавних силікатних матеріалів на основі флюїдальних зол з високим вмістом кальцію і сульфатних з'єднань слід застосовувати коригувальні добавки, що виконують роль катіоннообмінного комплексу і обумовлюють формування поряд з кальцитом, еtringітом, C₄AH₁₃ низькоосновних гідросилікатів кальцію і гелевидних цеолітоподібних гідратних новоутворень.

Для зол, різних шлаків, інших техногенних продуктів для умов автоклавної обробки за хімічним складом вихідних компонентів рекомендується розраховувати склад сировинних сумішей залежно від проектованої основності гідросилікатів кальцію у складі цементуючої зв'язки. При дослідженні міцності цементу з різними добавками різних пісків в умовах гідротермальної обробки зразків встановлено, що їх ефективність розташовується в такому порядку зниження: кварцовий, польовошпатовий, глинистий піски. В зразках на основі кварцового піску присутні гідросилікати кальцію з основністю, що дорівнює 0,8, а з добавкою польовошпатового і глинистого пісків основність гідросилікатів складає 1,1 і 1,15 при цьому, крім того, утворюються гідроалюмінати кальцію [12].

При виборі кремнеземистого компонента для автоклавних силікатних матеріалів певні проблеми створює наявність в його складі підвищеної кількості природних супутних мінеральних продуктів: глинистих часток, польових шпатових, карбонатів кальцію та ін. Хіміко-мінералогічні особливості пісків залежать від складу материнських порід, умов їх руйнування, перенесення і відкладення продуктів руйнування порід та інше.

Чисельні дослідження присвячені впливу глинистих матеріалів на властивості автоклавних матеріалів підтверджують, що гідротермальні умови сприяють коагуляції глини, що розпадається при зволоженні, і негативно впливає на морозостійкість виробів. Крім того, у складі новоутворень цементного каменю поряд з гідросилікатами кальцію збільшується кількість гідроалюмінатів кальцію.

Оптимізуючи склади ніздрюватого газобетону, при використанні місцевих пісків з високим вмістом глинистих домішок в межах 8-10 % (Вінницька область), з метою підвищення міцності, ми прийшли до висновку про доцільність використання золи-виносу Ладижинської ТЕС, як добавки в кількості 8-15 %. При цьому незначне збільшення міцності (до 15 %) при інших рівних умовах виробництва бетону щільністю 650 кг/м³ швидше за все пов'язано не тільки з пуцолановою реакцією золи але і зниженням міжзернової порожнистості системи.

Висновки

- Вирішення житлової проблеми в Україні потребує суттєвого збільшення обсягів виробництва автоклавних ніздрюватих бетонів, в яких поєднуються конструктивно-теплоізоляційні функції.
- Явище поліморфізму позначається на технологічному процесі гідротермального синтезу і на властивостях силікатних матеріалів. Поліморфні перетворення можуть бути викликані температурним фактором, зміною тиску, вологості, періодичними і змінними механічними впливами. Управління технологічними процесами спалювання вугілля та іншими

технологіями має забезпечити отримання техногенних продуктів з завчасно прогнозованими властивостями, які дадуть можливість використати їх в технології будівельних матеріалів.

- Проведені дослідження підтверджують можливість виробництва ніздрюватого бетону автоклавного твердіння з використанням як кремнеземистого компонента золи-винос а також і місцевих пісків з підвищеним вмістом глиняних компонентів. Проте коефіцієнт конструктивної якості таких бетонів є дещо нижчим.

Використана література

1. Інструкція з виготовлення виробів з пористого бетону (СН 277-80). Держбуд СРСР. – М.: Стройиздат, 1981. – 46 с.
2. Боженів П. І. Технологія автоклавних матеріалів / П. І. Боженів Л.: Стройиздат, Ленінградське відділення, 1978. – 386 с.
3. Вишневецький В. Е. Фазовий склад і гідравлічні властивості доменних шлаків / В. Е. Вишневецький, Н. В. Лесове, Н. М. Пархоменко, І. Г. Донець // Будівельні матеріали та конструкції. – 1991. – №2. – С. 23-24.
4. Бутт Ю. М. Твердіння в'язучих при підвищених температурах / Ю. М. Бутт, Л. Н. Рашкович – М.: Стройиздат, 1963. – 223 с.
5. Йохан Штарк. Цемент і вапно / Под ред Кривенко П.В. – Київ, 2008. – С. 220-221.
6. Кисельова Н.Я. Виробництво сланцезольного газобетону в АТ “СІЛБЕТ” / Н.Я. Кисельова // Будівельні матеріали та виробы. – 2004. – №5. – С.28-31.
7. Brandstetr, J. Properties and Use of Slid Residue of Fluidized Bed Coal Combustion / Brandstetr, J., Odler, I., Navlica, J. // Waste Materials Used in Concrete Manufacturing. Noyes Publ. (USA), т. 1997.
8. Lotze J. Kenndaten und Verwertungsmoglichkeiten von Aschen aus einer Feuerungsanlage mit zirkulirender Wirbelschicht. / Lotze J., Wargalla G. // Z-K-G, 38 (1985), No 5, p. 239-243. Part II: dtto, No7, p. 373-378.
9. Bland, A.E. Utilisation of Fluid Bed Combustions Ash in Construction Applications / Bland, A.E., Jones, C.E., Rose, J.G. and Jarett, M.N. – 4-th Pittsburg Coalconf., Pittsburg, PA, Sept. 28. – Oct. 2, 1987.
10. Запоточна-Сытэк Геневефа. Нестандартная летучая зола, применяемая для производства автоклавного ячеистого бетона / Запоточна-Сытэк Геневефа, Ласкавец Петр, Малоленши Яен // Сборник «Строительные материалы, изделия и санитарная техника». – 2009. – №32. – С.40-49.
11. Сердюк В. Р. Сырьевая база для производства ячеистых бетонов / В. Р. Сердюк, О. О. Міщенко // Строительные материалы, изделия и санитарная техника. – 2009. – №32. – С. 110-115.
12. Куатбаев К. К. Ніздрюваті бетони на малокварцевій сировині / К. К. Куатбаев, П. А. Ройзман. – Стройиздат, 1972. – 192 с.

Сердюк Василь Романович – д.т.н., зав. кафедри менеджменту будівництва, охорони праці та безпеки життєдіяльності Вінницького національного технічного університету.

Христинч Олександр Володимирович – к.т.н., доцент кафедри менеджменту будівництва, охорони праці та безпеки життєдіяльності Вінницького національного технічного університету.