

УДК 666.973.6

*Сердюк В.Р., доктор технических наук, профессор,  
зав. кафедрой, Винницкий национальный технический  
университет, Украина, г. Винница*

## ВЛИЯНИЕ КРЕМНЕЗЕМСОДЕРЖАЩИХ СЫРЬЕВЫХ КОМПОНЕНТОВ НА КАЧЕСТВО АВТОКЛАВНОГО ЯЧЕИСТОГО БЕТОНА

**Введение.** После мирового энергетического кризиса 1970-х годов и роста цен на энергоносители в несколько раз, европейские страны существенно увеличили нормативные требования термического сопротивления ограждающих конструкций и утеплили жилой фонд, нарастили объемы производства теплоизоляционных и конструкционно-теплоизоляционных материалов.

Для оценки теплозащитных свойств ограждающих конструкций в строительной практике используется величина обратно пропорциональная коэффициенту теплопроводности - термическое сопротивление, нормативные показатели которого, с задержкой более чем в 20 лет, постепенно увеличились и в Украине, начиная с 0,65-1,2 м<sup>2</sup>/°С·Вт в начале 90-х до 2,8 м<sup>2</sup>/°С·Вт по состоянию на сегодня, и приведены в табл.1.

**Таблица 1** - Сравнительные показатели термического сопротивления ограждающих конструкций некоторых стран, идентичных по климату с первой климатической зоной Украины

№ пп	Страна	Термическое сопротивление, м <sup>2</sup> /°С·Вт	
		Внешние стены	Покрития и перекрытия чердаков
1	Украина	2,8	3,3/4,95
2	Россия	2,7	3,6
3	Белорусия	3,2	6
4	Эстония	3,57	4,5
5	Литва	5,0	6,25
6	Финляндия	5,8	11,1
7	Европейские страны	3,3-5,0	3,5-5,0

Более 95% жилищного фонда Украина из 1076 млн. кв м. на сегодня не соответствует существующим нормативным требованиям термического сопротивления и требуют дополнительного утепления. Для строительства нового жилья необходимо увеличение объемов производства эффективных строительных материалов. По сути, после увеличения термического сопротивления к ограждающим конструкциям, абсолютно не приемлемой стала традиционная толщина стен в полтора или два кирпича без дополнительного теплоизоляционного слоя и ячеистый бетон, кроме дерева, оказался практически единственным стеновым материалом, из которого можно возводить однослойные наружные стены приемлемой толщины, которые отвечают новым нормам.

**Эффективность автоклавных газобетонов.** В автоклавных ячеистых бетонах сочетаются конструкционно-теплоизоляционные свойства. Он является экологически чистым, эффективным строительным материалом, который изготавливается с использованием местного и доступного сырья: песка, других побочных продуктов промышленности и вяжущего. Вяжущим служит цементное, известковое, цементно-известковое, известково-цементное, шлакощелочное, известково-белитовое, высокозольное вяжущие вещества. Многолетний опыт производства автоклавного газобетона свидетельствует о преимущественном использовании в качестве основного компонента вяжущего портландцемента, извести и добавки гипсового камня. Автоклавная обработка ячеистого бетона по существу является искусственным синтезом гидросиликатов кальция. Кремнеземистый компонент выступает реакционноспособным компонентом при гидротермальной обработке.

В 1958 году в бывшем СССР производилось всего 100 тыс. куб. м.; в 1991 году в СНГ объем производства увеличился до 5,7 млн. куб. м. ячеистого бетона, а предприятия прибалтийских республик производили около 0,8 млн. куб. м [1]. В 90-е годы Украина ежегодно выпускала более 1,2 млн. куб. м. изделий из автоклавного газобетона широкой номенклатуры, Белоруссия, РФ - по 1,7 млн. куб. м, Казахстан - около 1 млн. куб. м. газобетона. Развал бывшего СССР привел к катастрофическому падению объемов производства ячеистого бетона во всех странах СНГ, особенно в Украине, - до 0,1 млн. куб. м. в 2000 году. Некоторые заводы в период экономического хаоса были просто порезаны на металлолом.

Ячеистый бетон, как эффективный строительный материал широко используется в странах ЕС и СНГ. Применения стеновых материалов из ячеистых бетонов обеспечивает снижение стоимости: фундаментов до 30%, энергозатрат на отопление зданий до 35%, транспортных расходов до 30%, стоимости одного м<sup>2</sup> жилья до 20% [2].

Высокие технико-экономические показатели производства, возможность использования доступных природных сырьевых материалов, в том числе и побочных продуктов промышленности, обеспечивают более низкую себестоимость автоклавных силикатных материалов по сравнению с другими аналогичными по свойствам строительными материалами. Вместе с тем следует заметить, что в конце 80-х годов в бывшем СССР делалась попытка существенно нарастить производство ячеистого бетона. В 1987 году Киевский НИИСМИ, Укргеологстром и Винницкий политехнический институт по заданию Министерства строительных материалов Украины подготовили кадастр кремнеземистых компонентов для производства ячеистых бетонов автоклавного твердения. Было исследовано сырье большого количества карьеров областей Украины, промышленных минеральных хвостов, шламов различных производств по каждой области. Проведенные исследования подтвердили возможность строительства заводов ячеистого бетона автоклавного твердения в каждой области республики.

Автоклавная обработка обеспечивает технический синтез цементирующей связки в искусственном конгломерате. Поскольку кремнеземистый компонент в условиях повышенной температуры и влажности выступает в качестве компонента вяжущего, то особого внимания заслуживает исследование и оптимальный выбор кремнеземистого компонента.

**Кремнеземистый компонент автоклавных материалов.** В качестве кремнеземистого компонента ячеистых бетонов нормативные документы [3] предусматривают применение кварцевого песка с содержанием кварца не менее 85%, слюды - не более 3%, илестых и глинистых примесей не более 3% и не более 1% глинистых примесей типа монтмориллонита. Допускается применение полевошпатового песка с содержанием кварца не менее 60%.

Кроме того, могут быть использованы тонкодисперсные вторичные продукты обогащения руд, содержащие SiO<sub>2</sub> не менее 60%, железистых минералов не более 20%, сернистых соединений в пересчете на SO<sub>3</sub> не более 2%, едкой щелочи в пересчете на Na<sub>2</sub>O не более 2%, пылевидных, глинистых частиц не более 3%, слюды не более 0,5%.

Кислая зола-унос ТЭС с электрофильтров от сжигания углей должна иметь стекловидных и оплавленных частиц не менее 50%, потери при прокаливании должны быть не менее 3%

## БУДІВЕЛЬНІ МАТЕРІАЛИ, ВИРОБИ ТА САНІТАРНА ТЕХНІКА

для бурых углей и не более 5% для золы каменных углей. Удельная поверхность зол бурого угля должна быть – не менее 4000 см<sup>2</sup>/г и не более 5000 см<sup>2</sup>/г для каменноугольных зол. Зола должна выдерживать испытания на равномерность изменения объема.

Регламентируется дисперсность молотого песка и побочных продуктов, содержащих кремнезем. Их удельная поверхность должна составлять для ячеистого бетона плотностью 500 кг/м<sup>3</sup> 2700-3000 см<sup>2</sup>/г, при плотности 600 кг/м<sup>3</sup> - 2300-2700 см<sup>2</sup>/г, при плотности 700 кг/м<sup>3</sup> - 2000-2300 см<sup>2</sup>/г и для бетона плотностью 800 кг/м<sup>3</sup> - 1500-2000 см<sup>2</sup>/г.

Строгое соблюдение требований процентного содержания в составе кремнеземистого компонента SiO<sub>2</sub> не гарантирует успеха технологу, поскольку свойства автоклавных силикатных материалов зависят не только от состава смеси или условий автоклавной обработки, но и от фазового состояния кремнеземистого компонента. Повсеместное использование природных минеральных добавок, техногенных кремнеземсодержащих продуктов в технологии автоклавных силикатных материалов требует настоящего внимания и изучения фазового состояния самого кремнеземистого компонента. В качестве примера используем данные авторов [4], когда готовились смеси с соотношением CaO:SiO<sub>2</sub> = 1 и 2. В составах образцов использовали в качестве кремнеземистого компонента: аморфный кремнезем, кварцевое стекло, жильный кварц, кристобалит, в которых содержание SiO<sub>2</sub> изменялось в пределах 98,3 - 99,5%. Результаты испытаний образцов после автоклавной обработки по режиму 1,5+6+1,5 при температуре 175 и 205 °С приведены в табл. 2.

**Таблица 2 - Прочность и плотность силикатных образцов после автоклавной обработки**

Кремнеземистый компонент	Соотношение CaO/SiO <sub>2</sub>	Температура в автоклаве, °С			
		175		203	
		<i>R<sub>сж</sub></i> , МПа	Плотность, кг/см <sup>3</sup>	<i>R<sub>сж</sub></i> , МПа	Плотность, кг/см <sup>3</sup>
Аморфный кремнезем (SiO <sub>2</sub> 98,9%)	1,0	13,77	1,03	15	0,98
	2,0	5	1,03	1,5	0,95
Кварцевое стекло (SiO <sub>2</sub> 98,9%)	1,0	49,5	1,33	24,5	1,24
	2,0	27,9	1,27	17	1,28
Жильный кварц SiO <sub>2</sub> (98,3%)	1,0	41	1,40	88	1,30
	2,0	19	1,38	16	1,34
Кристобалит SiO <sub>2</sub> (99,5%)	1,0	67	1,44	37	1,32
	2,0	52,5	1,35	36	1,22

Полиморфными есть твердые вещества, имеющие одинаковый валовой химический состав, но различные кристаллические решетки (кварц - кристобалит). Он сказывается на технологических процессах гидротермального синтеза и на свойствах автоклавных силикатных материалов.

Полиморфные превращения могут быть вызваны температурным фактором, изменением давления, влажности, периодическими и переменными механическими воздействиями. Они происходят при небольших перемещениях ионов из положения, которое они занимали в исходной структуре в результате полиморфизма (смещения) и в результате превращений, связанных с перестройкой атомов. Такие превращения происходят достаточно медленно, и метастабильная форма может сохраняться достаточно долго.

Ионообменные свойства минералов переменного состава могут играть существенную роль в технологическом процессе при гидротермальной обработке. Замещение одного иона другим с одинаковыми зарядами (изоформизм) или разного заряда (ковалентный изоморфизм), как

способность химических элементов замещать друг друга в кристаллической решетке, усложняет расшифровку формулы вещества.

Аналогичные закономерности проявляются при повышении химической активности доменных шлаков в связи изменением координации некоторых ионов при образовании кристаллических структур. При энергетически неравноценном изоморфном замещении  $\text{Si}^{4+}$  на  $\text{Al}^{8+}$  связь иона компенсатора с  $(\text{AlO}_4)^{5-}$  слабее, чем с кислородом, и поэтому его гидролиз протекает более интенсивно [5].

Определяющую роль в формировании строительных свойств и процессах твердения вяжущих в автоклавных материалах выполняют гидросиликаты кальция. Многочисленные исследования, проведенные еще в бывшем СССР показали, что состав гидросиликатов изменяется в широких пределах в зависимости от исходного сырья, соотношения компонентов и условий гидротермальной обработки материала. К этому времени были достаточно хорошо изучены и идентифицированы порядка 30 гидросиликатов кальция, в том числе и больше 10 природных, кроме того, установлены несколько фаз [6]. При гидратации силикатов кальция образуются гидросиликаты кальция различного состава и в фазах C-S-H происходит незначительная замена ионов  $\text{S}^{4+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  на ионы  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ .

В научной литературе имеются различные мнения о форме фаз C-S-H, отчасти структура C-S-H (I) описывается как пластинчатая, а структура C-S-H (II) как волокнистая. Однако более новые исследования Мёзера (институт строительных материалов Фингера), проведенные на электронном микроскопе (ESEM) с автоэмиссионным катодом, который позволяет исследовать пробы в их исходном состоянии, защищая их от высыхания и дегидратации, не подтвердили эту точку зрения: при исследовании наблюдались игольчатые волокна с острыми концами, соединяющиеся между собой. Такое соединение волокон по принципу замка-молнии объясняет высокое нарастание прочности бетона за счет продуктов гидратации минералов  $\text{C}_3\text{S}$  и  $\text{C}_2\text{S}$ . Тип образующихся фаз C-S-H зависит, в первую очередь, от водоцементного отношения. Чем оно выше, тем меньше извести содержат гидраты. В ходе гидратации при переходе  $\text{C}_3\text{S}$  и  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  в фазы C-S-H уменьшается соотношение C/H. Причиной этого является возрастающая степень полимеризации силикатных ионов. Силикатные фазы клинкера, структура которых представлена мономерными единицами, переходят в полимерные гидросиликаты [7].

Зола-унос, полученная на отечественных тепловых станциях характеризуется повышенным содержанием кварца, является кислой и состоит из стекловидной фазы, что предопределяет ее высокую активность по отношению к цементу или извести в процессе автоклавной обработки.

В настоящее время АО «Silbet» выпускает до 60 тыс. м<sup>3</sup> в год стеновых блоков из сланцезольного ячеистого бетона. В качестве вяжущего используется зола от сжигания сланцев. Сланцевая зола домалывается с добавкой 10% песка в шаровой мельнице, остаток песка – подается в смеситель в качестве усредненного гомогенизированного шлама [8].

В обычных электростанциях сжигание угля происходит при температуре в пределах 1200-1650°C, и процесс сопровождается выделением большого количества серы. В последние годы в развитых странах используются «чистые» технологии сжигания угля и наиболее перспективным является флюидное сжигание топлива. Технология горения тонкоизмельченного угля совместно с известняком, действующим, как сорбент диоксида серы, происходит при температуре 850°C. Диоксид серы в процессе горения реагирует с введенным сорбентом и в дополнительной очистке газа не возникает необходимости [9-10].

Зола, полученная при сжигании топлива в кипящем слое, имеет повышенное содержание ангидрита, активного кварца и рентгеноаморфного алюмосиликата, образующегося из глины в присутствии угля, существенно влияющего на пуццолановую активность золы. Низкая температура обжига в кипящем слое исключает присутствие намертво обожженной извести, неактивного муллита и обеспечивает пониженное содержание углерода. Сравнительный химический состав зол приведен в табл. 3.

*Таблиця 3 - Химический состав различных видов зол*

Вид золы	Содержание основных оксидов, %				
	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Грубая австрийская	27,2	37,7	2,0	13,6	3,6
Зола гидроудаления Трипольской ТЭС	58,1	1,2	0,1	23,6	7,5
Сланцевая зола	31,0	39	4,5	7,4	5,8
Зола –унос Ладижинської ТЭС	50,9	2,86	1,98	24,56	13,2
Флюидальная зола ТЭС (Польша)	42,1	13,9	3,02	21,2	7,4
Зола-унос (Китай)	42,3	2,97	0,67	29,2	14,86

Для получения высокопрочных гидравлических вяжущих для автоклавных силикатных материалов на основе флюидных зол с высоким содержанием кальциевых и сульфатных соединений следует применять корректирующие добавки, выполняющие роль катионнообменного комплекса и обуславливающие формирование наряду с кальцитом, этtringитом, C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub> низкоосновных гидросиликатов кальция и гелевидных цеолитоподобных гидратных соединений.

Для зол, различных шлаков, других техногенных продуктов для условий автоклавной обработки по химическому составу исходных компонентов рекомендуется рассчитывать состав сырьевых смесей в зависимости от проектируемой основности гидросиликатов кальция в составе цементирующей связки [4]. В качестве химической характеристики техногенных продуктов основным критерием при оценке исходных материалов может быть использован коэффициент основности (K<sub>осн</sub>):

$$K_{осн} = (CaO + 0,93MgO + 0,6R_2O) - (0,55Al_2O_3 + 0,35Fe_2O_3 + 0,7SO_3) / 0,93SiO_2$$

В соответствии с величиной K<sub>осн</sub> исходные материалы разделены на пять групп: ультраосновные (K<sub>осн</sub> > 2,0); основные (K<sub>осн</sub> = 1,2-2,0); нейтральные (K<sub>осн</sub> = 0,8-1,2); кислые (K<sub>осн</sub> = 0,0-0,8); ультракислые (K<sub>осн</sub> < 0,0). Величина коэффициента исходного сырья позволяет установить количество и качество корректирующих добавок. При K<sub>осн</sub> = 0,8-1,2 можно ожидать, что высокая прочность при автоклавной обработке будет получена в образцах из исходного сырья без корректирующей добавки. При использовании сырья с K<sub>осн</sub> > 1,0 необходима кислая, а при K<sub>осн</sub> < 1 – основная корректирующая добавка.

При исследовании прочности цемента с добавками различных песков установлено, что их эффективность располагается по следующей убывающей: кварцевый, полевошпатовый, глинистый пески. В образцах на основе кварцевого песка присутствуют гидросиликаты кальция с основностью равной 0,8, а с добавкой полевошпатового и глинистого песков основность этого гидросиликата составляет 1,1 и 1,15. Кроме того, образуются гидроалюминаты кальция [11].

При выборе и использовании кремнеземистого компонента для автоклавных силикатных материалов определенные проблемы создает повышенное содержание в их составе природных сопутствующих минеральных продуктов: глинистых частиц, полевых шпатов, карбонатов кальция и др. Химико-минералогические особенности песков зависят от состава материнских пород, условий их разрушения, переноса и отложения продуктов разрушения пород и т.п.

Имеются многочисленные исследования, посвященные влиянию глинистых материалов на свойства автоклавных материалов. Гидротермальные условия способствуют коагуляции глины, распадающейся при увлажнении, что отрицательно влияет на морозостойкость материала. Кроме того, в составе новообразований цементного камня наряду с гидросиликатами кальция

увеличивается количество гидроалюминатов кальция. Виноградов Б.Н. рекомендует не допускать в песках содержание глинистых материалов выше указанных в табл. 4 пределов.

**Таблица 4** - Пределы допустимого содержания примесей в песке для автоклавных изделий

Вид бетона	Максимально допустимое содержание примесей, %		
	каолинит	монотермит	монтмориллонит
Плотный преслованный	20	10	4
Плотный вибрированный	15	7	3
Ячеистый	10	5	2

Оптимизируя составы ячеистого бетона, при использовании местных песков (Винницкая область) с высоким содержанием глинистых примесей в пределах 8-10%, с целью повышения прочностных характеристик, мы пришли к выводу о целесообразности использования золы-унос Ладыжинской ГРЭС в качестве добавки в количестве 8-15%. При этом незначительное увеличение прочности (до 15%) при прочих равных условиях производства ячеистого бетона плотностью 500 кг/м<sup>3</sup> быстрее всего связано не только с пуццолановой реакцией золы, но и со снижением межзерновой пустотности системы. При использовании золы-унос обращает на себя такой отрицательный фактор, как широкий разброс удельной поверхности этого продукта, а это в свою очередь требует жесткого контроля за В/Т отношением смеси [12].

Вместе с тем, существенную роль в формировании фазового состава новообразований автоклавного газобетона оказывает добавка гипсового камня, который широко используется в зарубежной практике, а странах СНГ он практически не использовался. В работах [13-14] убедительно показана эффективность влияния гипсовых добавок на фазовый состав новообразований в автоклавных ячеистых бетонах.

Многочисленные работы, проведенные в нашей стране, Польше, Германии подтверждают целесообразность и возможность замены природного кварцевого песка при производстве автоклавных силикатных материалов отходами энергетической промышленности. Таким образом, переход к экологически эффективным технологиям сжигания тонкоизмельченного угля совместно с известняком, действующим как сорбент диоксида серы, обеспечит решение нескольких проблем.

Решение важных технологических задач отрасли строительных материалов требует комплексного и всестороннего подхода. Учитывая факт приватизации государственных предприятий и переход их в частные руки успешное развитие промышленности строительных материалов, в частности, и предприятий промышленности автоклавных силикатных материалов, должно строиться через продуманную государственную политику. Правила игры, установленные государством должны быть такими, что предприятию должно быть экономически не выгодно накапливать отходы, которые могут быть использованы в промышленности строительных материалов. Опыт развитых стран подтверждает эффективность государственной политики «кнута и пряника», когда например, строительный мусор в США запрещено вывозить в отвал, если он может быть переработан. Именно такой государственный подход к контролю загрязнения окружающей среды делает научные разработки отечественных ученых востребованными уже сегодня. Промышленность строительных материалов является именно той отраслью, через которую может решаться проблема строительства жилья и охраны окружающей среды.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Червяков Ю.М. Ніздрюватий бетон - ефективний стіновий матеріал /Ю.М. Червяков// Строительные материалы и изделия. 2008. №6(52). -С.35-36.

2. Ухова Т.А., Тарасова Л.А. Ячеистый бетон - эффективный материал для однослойных ограждающих конструкций жилых зданий // Строительные материалы. - TECHNOLOGY. - 2003. - №11. -С.19-20.
3. Инструкция по изготовлению изделий из ячеистого бетона (СН 277-80). Госстрой СССР. М. Стройиздат. 1981. 46с.
4. Боженов П.И. Технология автоклавных материалов. Л.: Стройиздат, Ленинградское отделение, 1978. –86с.
5. Вишневецкий В.Е., Лессовой Н.В., Пархоменко Н.М., Донец И.Г. Фазовый состав и гидравлические свойства доменных шлаков / Строительные материалы и конструкции. 1991. №2 С.23-24.
6. Бутт Ю.М., Рашкович Л.Н. Твердение вяжущих при повышенных температурах. Стройиздат. 1963. 223с.
7. Йохан Штарк, Бернд Вихт Цемент и известь //Под ред Кривенко П.В. Киев 2008. – С.220-221.
8. Киселева Н.Я./Производство сланцезольного газобетона в АО «СИЛБЕТ» // Строительные материалы и изделия. – 2004. - №5, С. 28-31.
9. Brandstetr, J., Odler, I. And Havlica, J., Properties and Use of Slid Residue of Fluidized Bed Coal Combustion. In: Waste Materials Used in Concrete Manufacturing. Noyes Publ. (USA), т 1997.
10. Lotze J., Wargalla G. : Kenndaten und Verwertungsmöglichkeiten von Aschen aus einer Feuerungsanlage mit zirkulirender Wirbelschicht. Z-K-G, 38 (1985), No 5, p.239-243. Part II: dtto, No 7, p. 373-378.
11. Куатбаев К.К., Ройзман П.А. Ячеистые бетоны на малокварцевом сырье. Стройиздат, 1972, 192 с.
12. Сердюк В.Р. Сырьевая база для производства ячеистых бетонов. Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка. Наук. техн. збірник. –Вип. 31. 2009. - С.110-115.
13. Рудченко Д.Г. О повышении коэффициента конструктивного качества газобетона автоклавного твердения. Строительные материалы и изделия. 2011. № 4. С.13-16.
14. Рудченко Д.Г. О роли гипсового камня в формировании фазового состава новообразований автоклавного ячеистого бетона. Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка. Наук. техн. збірник. – Вип. 43. 2012. - С.47-54.