

УДК 666.974.2

БЕЗОБЖИГОВОЕ КОМПОЗИЦИОННОЕ ВЯЖУЩЕЕ ИЗ МЕСТНЫХ КРЕМНИСТЫХ ПОРОД И БЕЗВОДНОГО СИЛИКАТА НАТРИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОЕ ЩЕЛОЧЕСОДЕРЖАЩЕЙ ДОБАВКОЙ

Мантуров З.А.

ФГБОУ ВПО «Дагестанский государственный технический университет»,
Махачкала, e-mail: Zagir9@mail.ru

В работе приведены результаты теоретических и экспериментальных исследований получения безобжигового силикат-натриевого композиционного вяжущего на основе местных кремнистых пород (диатомита), безводного силиката натрия (силикат-глыбы), модифицированного щелочесодержащей добавкой (соапстока). На первом этапе проведены исследования по изучению рациональных условий щелочной обработки кремнистой породы (диатомита) раствором соапстока, что позволило выявить оптимальные условия получения щелочно-кремнеземистого раствора с силикатным модулем $M_s = 4,0-4,2$; температура $90 \pm 3^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 12,5-13,0$ и продолжительность обработки щелочным раствором соапстока – 4 часа. На втором этапе были проведены экспериментальные исследования по выявлению влияния содержания безводного силиката натрия на прочность и др. показатели силикат-натриевого композиционного вяжущего как со щелочесодержащей добавкой (соапсток), так и без этой добавки.

Ключевые слова: безводный силикат натрия, силикат-глыба, силикат-натриевое композиционное вяжущее

ROASTING FREE COMPOSITE KNETTING FROM LOCAL SILICEOUS BREEDS AND ANHYDROUS SILICATE OF SODIUM MODIFIED BY THE ALKALINE ADDITIVE

Manturov Z.A.

Dagestan state technical university, Makhachkala, e-mail: Zagir9@mail.ru

The paper contains the results of theoretical and experimental studies of receiving chemically bonded silicate of sodium of a composite binder on the basis of local siliceous rocks (diatomite), anhydrous sodium silicate (silicate blocks), modified alkaline additives (soap stock). At the first stage of the carried out studies on rational conditions of alkaline processing silicon breed (diatomite) solution of soap water flows, which allowed to identify the optimal conditions for obtaining alkaline-cremnezemistoro solution with silica module $M_s = 4,0-4,2$ temperature: $90 \pm 3^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 12,5-13,0$ and duration of the processing of alkaline solution of soap water flows – 4 hours. At the second stage of the carried out experimental researches on revealing the influence of the content of anhydrous sodium silicate for strength and other indicators of silicate of sodium of a composite binder as with alkaline additives (soap stock), both with and without the additives.

Keywords: anhydrous silicate of sodium, lump of silicate, silicate-sodium composite knitting

Высокая энергоёмкость клинкерных вяжущих и большие капитальные вложения на организацию их производства диктуют острую необходимость разработки новых эффективных видов местных вяжущих веществ для получения на их основе материалов различного назначения. К таким вяжущим, как показали многолетние исследования, проводимые в Дагестанском государственном техническом университете совместно с МГСУ им. В.В. Куйбышева и НИИЖБ им. А.А. Гвоздева, относятся так называемые силикат-натриевые композиционные вяжущие [3, 6–7] на основе безводных силикатов натрия (БСН) и различных тонкомолотых минеральных добавок.

Жаростойкие бетоны на жидкостекольных связующих, несмотря на их преимущества по сравнению с бетонами на основе клинкерных вяжущих [3, 5–6], содержат большое количество жидкого стекла (300–500 кг на 1 м^3 бетона), соответственно и оксида натрия Na_2O . Это сопряжено также с достаточно высоким содержанием воды в бетонной смеси (300 и более литров)

и необходимостью введения в шихту значительного количества тонкомолотых добавок-отвердителей и огнеупорных добавок (более 500 кг на 1 м^3 бетона). Оксид натрия Na_2O , являясь сильным плавнем, снижает огнеупорность, прочность в нагретом состоянии и др. свойства жаростойкого бетона.

Использование в жаростойких бетонах вместо жидкого стекла силикат-натриевого композиционного вяжущего на основе БСН с последующим ее твердением при низкотемпературной тепловой обработке ($90-180^\circ\text{C}$) позволяет значительно снизить концентрацию силиката натрия, повысить однородность бетонной смеси, улучшить условия формования, снизить количество воды затворения [3, 6–7]. Это обеспечивает также существенное повышение когезионной прочности вяжущего и приводит к повышению огнеупорности жаростойкого бетона на БСН и значительно улучшает его термомеханические свойства.

Все природные разновидности кремнистых пород (трепел, диатомит, опока и др.) содержат аморфный кремнезем и отличаются

ся высокой дисперсностью, легко реагируют не только с расплавленными углекислыми и едкими щелочами, но и с их растворами, особенно при нагревании [1]. При этом образование соответствующего силиката щелочного металла с заданной структурой и физико-химическими свойствами зависит от многих факторов – концентрации едкой щелочи, температуры и продолжительности щелочной обработки, химического состава и дисперсности кремнистой породы.

Большое значение для успешного растворения аморфного кремнезема имеет концентрация едкой щелочи, правильный подбор которой значительно облегчает и ускоряет процесс образования в растворе щелочных силикатов. При употреблении разбавленных растворов едкой щелочи получаются слабо концентрированные растворы жидкого стекла, требующие для упаривания до необходимой консистенции много времени и средств и усложняющие технологический процесс изготовления. Концентрированные же растворы щелочи, образующиеся в стесненных условиях при формировании структуры силикат-натриевых композиционных вяжущих, способствуют образованию вязкой массы с высокими клеящими свойствами [3, 6–7].

Известно [2], что с повышением температуры и давления повышается реакционная способность кремнезема, что благоприятно влияет на процесс растворения SiO_2 в щелочах. Растворение аморфного кремнезема в растворах щелочей при атмосферном давлении рекомендуется проводить при температурах не выше 100°C .

Поэтому для интенсификации растворения SiO_2 в системе необходимо создать щелочную среду, подобрав для этого соответствующую добавку, желательна комплексного действия, т.е. обеспечивающую повышение pH жидкой фазы, пластификацию формовочной смеси и т.д. Из исследованных нами жидких щелочесодержащих отходов наиболее подходящим и оказывающим комплексное воздействие на структурообразование и свойства материала, является соапсток – продукт щелочной рафинации жиров.

Для проведения экспериментов нами был выбран единый режим, соответствующий температуре расщелачивания аморфного SiO_2 , равной $90 \pm 3^\circ\text{C}$ и продолжительности растворения – 4 ч, поскольку предварительными опытами было установлено, что при этих условиях достигается максимальный переход SiO_2 из твердой фазы в жидкую при атмосферном давлении.

На основании проведенных нами экспериментальных исследований установле-

но, что во всех случаях, когда выход SiO_2 был низким, в системе наблюдался избыток донной фазы. Это связано с низкой концентрацией щелочи натрия в растворе соапстока или с большим значением Т:Ж, где Т – масса твердой фазы, а Ж – масса жидкой фазы. После промывки донной фазы горячей дистиллированной водой в фильтрате содержалось незначительное количество SiO_2 и Na_2O . Это свидетельствует о том, что в процессе выщелачивания некоторая часть образовавшегося силиката остается адсорбированной в объеме нерастворенного диатомита, а также происходит гидролиз мыльной составляющей соапстока.

Результаты проведенных экспериментальных исследований (рис. 1) по щелочной обработке кремнистой породы (диатомита) раствором соапстока позволили определить оптимальные условия получения щелочно-кремнеземистого раствора с силикатным модулем $M_c = 4,0\text{--}4,2$: температура $90 \pm 3^\circ\text{C}$, Т:Ж = 1:3, pH = 12,5–13,0 и продолжительность обработки щелочным раствором соапстока – 4 часа.

Существующие технологии материалов на основе кремнистых пород в большинстве случаев энергоемки и включают приготовление формовочной массы, формование, сушку и обжиг изделий при высоких температурах, хотя эти породы обладают довольно высокой химической активностью ко многим веществам при низких температурах [4, 7]. Следовательно, применяя соответствующую низкотемпературную обработку (сушка при $100\text{--}200^\circ\text{C}$, пропарка при $80\text{--}90^\circ\text{C}$ или автоклавная обработка), возможно получение различных материалов на их основе по ресурсосберегающим технологиям.

Научная работа посвящена актуальной проблеме, а именно получению бесклинкерного композиционного вяжущего на основе местных кремнистых пород и БСН (силикат-глыбы), модифицированного щелочесодержащей добавкой – раствора соапстока из отходов рафинации рыбьего жира. Следует отметить, что технология получения исследуемого композиционного вяжущего предусматривает только низкотемпературную термическую обработку $100\text{--}200^\circ\text{C}$ по специальному режиму и не требует характерного для портландцемента энергоемкого обжига до спекания клинкера при температуре около 1450°C .

Увеличение силикатного модуля, как показали ранее проведенные исследования [3, 6–7], способствует повышению водостойкости и огнеупорности исследуемых композиционных вяжущих. Поэтому глав-

ной задачей в наших исследованиях явилось придание композиционному вяжущему максимально возможной водостойкости

и огнеупорности, достигаемых при использовании в составе вяжущей композиции силиката натрия с модулем $M_k \geq 4$.

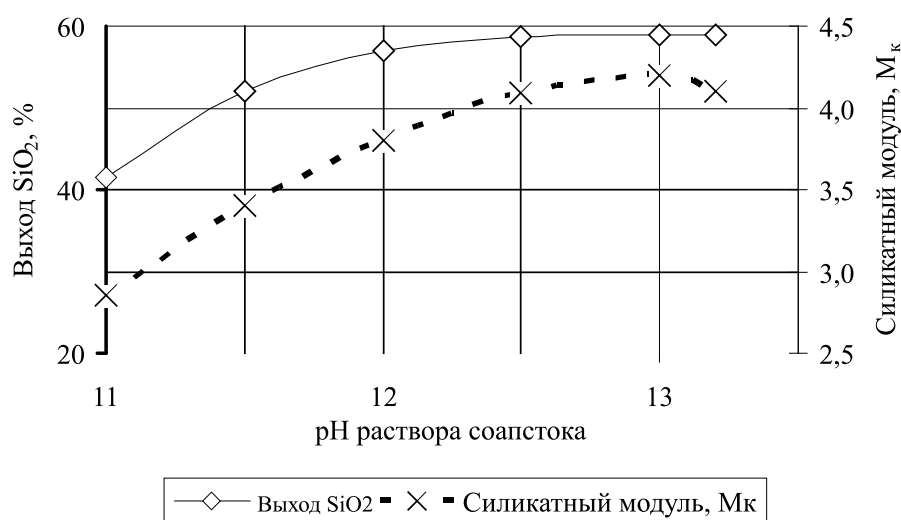


Рис. 1. Зависимость силикатного модуля M_k и количества SiO_2 , извлекаемого из кремнистой породы (диатомита) от pH щелочного раствора соапстока при температуре $90 \pm 3^\circ C$ в течение 4 ч

Для характеристики минерального сырья и композиционного вяжущего на его основе были проведены комплексные физико-механические, физико-химические и др. исследования. В связи с ограниченностью объема работы нами здесь приводятся только основные результаты этих комплексных исследований.

При проведении опытов использованы композиционные вяжущие из БСН (сили-

кат-глыбы) и тонкомолотой кремнистой породы (диатомита) с добавкой и без добавки раствора соапстока. На рис. 2 приведены результаты испытаний образцов, изготовленных из различных составов композиционного вяжущего и подверженных тепловой обработке по режиму: подъем температуры до $100^\circ C$ – 1,5 ч, выдержка при $100^\circ C$ – 2,5 ч; подъем температуры до $200^\circ C$ – 1 ч, выдержка при этой температуре 3–4 часа.

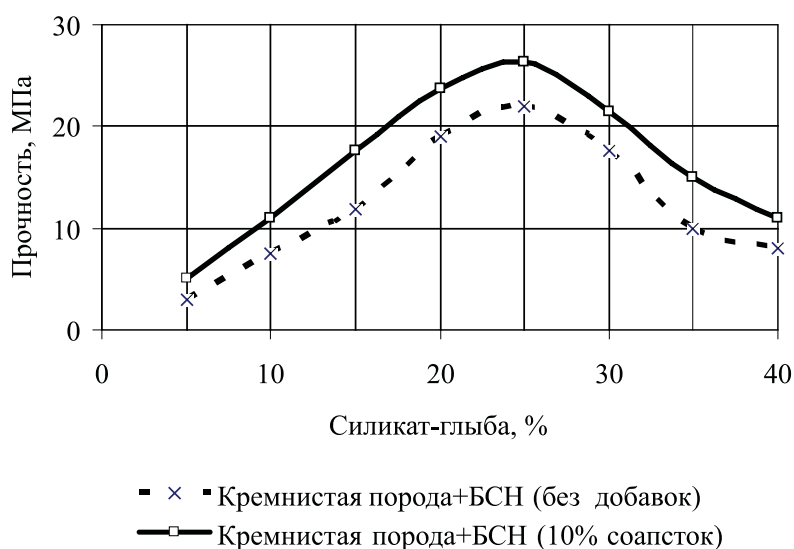


Рис. 2. Зависимость прочности на сжатие образцов композиционного вяжущего от содержания силикат-глыбы (БСН)

Результаты проведенных нами экспериментальных исследований показывают (см. рис. 2), что содержание БСН (силикат-глыбы) в композиционном вяжущем существенно влияет на прочность при сжатии после сушки образцов из этих вяжущих. Кривые зависимости при этом носят экстремальный характер. По характеру левых нисходящих ветвей можно сделать вывод о недостатке силикат-глыбы в композиции, что делает невозможным создание оптимального числа клеевых контактов. При содержании силикат-глыбы около 25 % достигается максимальная прочность образцов из этих вяжущих. Наблюдаемые на графике нисходящие ветви свидетельствуют о спаде прочности при дальнейшем увеличении в системе содержания БСН. При этом для получения теста композиционного вяжущего нормальной густоты требуется большой расход воды (водяжушее отношение $V/V = 0,22$), что способствует появлению большого количества гидратированного силиката натрия. Этим и объясняется вспучивание (20 % и более) при нагревании образцов до 150–200 °С с содержанием силикат-глыбы более 25 %. Вспучивание образцов связано с достаточно высокой вязкостью исследуемой композиции, которая препятствует свободному выходу из нее водяного пара.

Проведенные исследования также выявили, что введение в состав композиционного вяжущего соапстока положительно влияет также на реологические свойства исследуемой композиции, т.е. позволяет получить тесто нормальной густоты при значительно меньшем расходе воды, что оказывает благоприятное влияние на прочность, морозостойкость и др. свойства материалов на основе этих вяжущих. В частности, введение 10 % раствора соапстока с $pH = 12,6$ в композиционное вяжущее с соотношением компонентов *кремнистая порода:силикат-глыба* = 80:20 позволяет уменьшить водяжушее отношение V/V с 22 % до 13 %. При этом образцы из композиционного вяжущего нормальной густоты с добавкой 10 % раствора соапстока имели прочность при сжатии на 25 % больше, чем без добавки при одинаковом содержании БСН (см. рис. 2).

Кроме того, как видно из того же графика (см. рис. 2), например, прочности 22 МПа можно достичь при содержании 25 % БСН в образцах без добавки раствора соапстока, а при введении добавки – 18 % БСН. Таким образом, введение соапстока позволяет уменьшить расход БСН на 7 % от общей массы композиции, а в пересче-

те к содержанию БСН она составляет 28 %. Высокая прочность образцов при меньшем содержании БСН с добавкой соапстока связано с тем, что при нагревании щелочной раствор соапстока способствует растворению определенного количества аморфного кремнезема кремнистой породы с образованием новой порции высокомолекулярного жидкого стекла ($M_k = 4,0–4,2$) в составе композиционного вяжущего.

Таким образом, в результате комплексных теоретических и экспериментальных исследований нами получено силикат-натриевое композиционное вяжущее на основе местных кремнистых пород (диатомита), БСН (силикат-глыбы) и отходов рафинации рыбьего жира – соапстока. Выявлены кремнистые породы (бассейн реки Халагорк на территории Дагестана), пригодные для получения местного бесклиттерного композиционного вяжущего. Установлены химический и минералогический составы этих кремнистых пород. Экспериментально установлено, что наибольшей прочности достигают образцы композиционного вяжущего с содержанием 25 % БСН и 75 % кремнистой породы. Добавка раствора соапстока положительно влияет на основные свойства композиционного вяжущего. Аморфный кремнезем, растворяясь в щелочном растворе соапстока, образует раствор жидкого стекла в самой композиции, который, будучи свежеприготовленным, благоприятно воздействует на прочность, водостойкость, огнеупорность и др. свойства. Введение 10 % соапстока позволяет уменьшить расход силикат-глыбы на 7 % от общей массы композиции, а в пересчете к содержанию БСН она составляет 28 %.

Наши предварительные исследования подтвердили, что разработанное нами композиционное вяжущее может быть использовано для производства на его основе различных материалов и изделий: стеновые керамзитобетонные блоки для малоэтажного строительства с использованием в качестве заполнителя керамзита местного производства; жаростойкие бетоны для тепловых агрегатов с температурой эксплуатации 800–1000 °С в зависимости от состава и др.

Список литературы

1. Айлер Р. Химия кремнезема: пер. с англ. – М.: Мир, 1982. Ч. 1–2. – 1128 с.
2. Григорьев П.Н., Матвеев М.А. Растворимое стекло. – М., 1956. – 413 с.
3. Жаростойкий бетон на основе композиций из природных и техногенных стекол / Ю.П. Горлов, А.П. Меркин, М.И. Зейфман, Б.Д. Тотурбиев. – М.: Стройиздат, 1986. – 144 с.

4. Кремнистые породы СССР / У.Г. Дистанова и др. – Казань: Татарское книжное изд-во, 1976. – 412 с.
5. Тарасова А.П. Жаростойкие вяжущие на жидком стекле и бетоны на их основе. – М.: Стройиздат, 1982. – 133 с.
6. Тотурбиев Б.Д. Строительные материалы на основе силикат-натриевых композиций. – М.: Стройиздат, 1988. – 208 с.
7. Теплоизоляционный пенобетон неавтоклавного твердения на бescementном композиционном вяжущем / Б.Д. Тотурбиев, Б.Г. Печеный, З.А. Мантуров, А.Б. Тотурбиев. – Махачкала: ДНЦ РАН, 2006. – 154 с.

References

1. Iler R. Himija kremnezema [Silicon dioxide chemistry]. Moscow: Mir, 1982, Part 1–2, 1128 p.
2. Grigor'ev P.N., Matveev M.A. Rastvorimoe steklo [Soluble glass]. Moscow, 1956, 413 p.
3. Zharostoykiy beton na osnove kompozitsiy iz prirodnykh i tekhnogennykh stekol [Refractory concrete on the basis of compositions from natural and technogenic glasses] / Yu.P. Gorlov, A.P. Merkin, M.I. Zeyfman, B.D. Toturbiev. Moscow: Stroyizdat, 1986. 144 p.
4. Kremnistye porody SSSR [Siliceous breeds of the USSR] / U.G. Distanova i dr. Kazan', Tatarskoe knizhnoe izd-vo, 1976, 412 p.

5. Tarasova A.P. Zharostoykiye vyazhushchiye na zhidkom stekle i betony na ikh osnove [Heat-resisting knitting on a water glass and concrete on their basis]. Moscow: Stroyizdat, 1982, 133 p.

6. Toturbiev B.D. Stroitelnyye materialy na osnove silikat-natriyevykh kompozitsiy [Building materials on a basis silicate-sodium compositions]. Moscow: Stroyizdat, 1988, 208 p.

7. Toturbiev B.D., Pechenyj B.G., Manturov Z.A., Toturbiev A.B. Teploizoljacionnyj penobeton neavtoklavnogo tverdenija na bescementnom kompozicionnom vjazhuwem [Heat-insulating foam concrete non-autoclave of concreting on non-cement composition astringent]. Mahachkala: DNTC RAN, 2006, 154 p.

Рецензенты:

Батаев Д.К.-С., д.т.н., профессор, академик АН ЧР, директор КНИИ им. Х.И. Ибрагимова РАН, зав. кафедрой Грозненского государственного нефтяного технического университета им. акад. М.Д. Миллионщикова, г. Грозный;

Батдалов М.М., д.т.н., профессор кафедры АД и А ФГБОУ ВПО «МФ МАДГТУ», член-корр. РААСН, г. Махачкала.

Работа поступила в редакцию 24.08.2012.