

СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ



УДК 691.327:666.973

О.А. МИРЮК

ТЕРМИЧЕСКОЕ ВСПУЧИВАНИЕ СИЛИКАТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Исследования посвящены проблеме расширения сырьевой базы и повышения строительно-технических свойств пористых силикатных заполнителей для легкого бетона. Приведены результаты экспериментальных исследований сырьевых смесей на основе стекольного боя и минеральных добавок, содержащих выгорающие или газообразующие компоненты. Гранулированный сырец, полученный из порошкообразной смеси и жидкого стекла, подвергали термическому вспучиванию. Выявлена предпочтительность комбинированного наполнителя, содержащего стекольный бой, опилку и минеральные добавки. Многокомпонентный состав наполнителя способствует повышению поризационной активности композиции. Показана эффективность введения натриевой добавки для регулирования технологических свойств сырьевой массы и процесса поризации. Показана целесообразность механической активации сырьевой смеси для снижения температуры вспучивания и получения гранул с насыпной плотностью не более 300 кг/м^3 .

Ключевые слова: пористые силикатные гранулы, жидкое стекло, ячеистая структура, вспучивание, легкий бетон.

DOI 10.32683/0536-1052-2019-725-5-53-61

Введение. Гранулированные пористые силикатные материалы, как правило, характеризуются жесткой ячеистой структурой, обеспечивающей долговечность теплоизоляции. Пористые гранулы керамзита, пеностекла, силипора используют в качестве заполнителей легких бетонов, теплоизоляционной засыпки [1–5]. Однако керамзит не обеспечивает получение легких бетонов с низкой плотностью. Пеностекло отличается дефицитом сырья и сложным технологическим процессом. Структура силипора не сохраняет устойчивость в композиционных материалах. Совершенствованию технологии силикатных гранул за счет расширения сырьевой базы, снижения энергоемкости производства, уменьшения плотности гранул посвящен ряд исследований последних лет [5–15]. Актуальны разработки по созданию ячеистых структур, которые сочетают высокую пористость, устойчивость формы с высокими теплофизическими свойствами. Компонентом многих сырьевых масс является жидкое стекло, представляющее гидратированный щелочной силикат, например, силикат натрия. Жидкое стекло – многофункциональный ком-

© Мирюк О.А., 2019

понент сырьевой смеси: на стадии формования обеспечивает скрепление порошкообразной массы и образование гранул; при тепловой обработке снижает температуру спекания, обеспечивает формирование пористости [11–14]. Технологические свойства жидкостекольных композиций зависят от минеральных наполнителей, сырьевая база которых расширяется.

Цель работы – исследование влияния технологических факторов на формирование силикатных гранул с устойчивой пористой структурой и насыпной плотностью не более 300 кг/м^3 из жидкостекольных композиций.

Методика эксперимента. Объект исследования – сырьевые массы, состоящие из натриевого жидкого стекла и наполнителей. Жидкое стекло плотностью 1400 кг/м^3 послужило связующим и порообразователем в композиции.

В качестве наполнителей использовали бой стекла и минеральные добавки. В качестве добавок использованы материалы, содержащие выгорающие или газообразующие компоненты. При выборе наполнителей предпочтение отдано техногенным материалам, обеспечивающим ресурсосбережение и экологическую направленность технологии: бой стекла; отходы обогащения магнетитовых руд; опока – основа вскрышных масс; лигнит-боксит – некондиционная порода; зола тепловых электростанций (ТЭС); горючие сланцы.

Стекольный бой представлен фрагментами листового стекла, стеклотары. Основу техногенных стекол составляет аморфный кремнезем. Химический состав стекла, мас. %: SiO_2 70–73; Al_2O_3 1–3; Fe_2O_3 1–3; CaO 5–7; MgO до 1; R_2O_3 до 5.

Опока – осадочная горная порода, в основной массе состоит из силикагеля, который является цементом для скелетных частей морских организмов, с незначительной примесью кварца, глауконита и глины. В химическом составе опоки преобладает оксид кремния (80–85 %).

Отходы обогащения магнетитовых руд – тонкодисперсный песок. Минеральную основу отходов образуют кальциевые силикаты и алюмосиликаты (пироксены, гранаты, эпидот, скаполит, хлориты, полевые шпаты). В отходах содержится пирит, карбонат кальция. Химический состав отходов представлен, мас. %: SiO_2 39–41; Al_2O_3 11–13; Fe_2O_3 14–16; CaO 10–12; MgO 5–6; SO_3 5–7; R_2O_3 2–3; прочие 1–2; п.п.п. – 3.

Лигнит-боксит – высокоглиноземистая порода, некондиционная для алюминиевой промышленности из-за наличия слабоуглефицированной древесины; включает 50–77 % углерода, 20–30 % влаги. Минеральную основу породы образуют гидроксиды алюминия: гидраргиллит и бемит. Химический состав лигнит-бокситов, мас. %: SiO_2 10–12; Al_2O_3 47–50; Fe_2O_3 3–4; SO_3 4–7; прочие 1–2; п.п.п. 27–29.

Зола ТЭС образуется при сжигании твердого топлива. В химическом составе золы, мас. %: SiO_2 и Al_2O_3 75–85; CaO 5–7; органическое вещество представлено коксом и полукоксом.

Горючие сланцы – метаморфическая горная порода, включающая битуминозные вещества. Минеральный состав представлен каолинитом, гидрослюдами, монтмориллонитом, полевыми шпатами, кальцитом, доломитом, кварцем, пиритом. Органическая часть (кероген) составляет 10–30 % породы. Элементный химический состав горючих сланцев, мас. %: Si 17–19; Al 7–10; Fe 10–12; Ca 17–20; S 4–6; Mg 1–3; C 29–32; H 2–4.

Методика экспериментальных исследований предусматривала помол сырьевых материалов до удельной поверхности 400–450 м²/кг; смешивание твердых компонентов с жидким стеклом; формование гранул диаметром 10–15 мм; сушку и последующий обжиг гранул при температуре вспучивания. Термические превращения в сырьевой массе оценивали по характеру пористой структуры и плотности гранул. Микроструктуру материалов исследовали на растровом электронном микроскопе JSM-6490LV Energy. Коэффициент вспучивания определяли как отношение размеров гранул до и после обжига. Средний размер пор – результат девяти замеров на фотографии скола гранул.

Результаты исследований. Исследованы жидкостекольные композиции с различным наполнителем, обожженные при температуре 850 °С. Гранулы на основе стекольного боя отличались наибольшим вспучиванием и хрупкостью. Композиции, включающие опоку, имели лучшую формуемость, однако гранулы не проявляли активности вспучивания. Присутствие других наполнителей в жидкостекольных композициях обеспечивало удовлетворительную грануляцию и незначительное вспучивание.

В дальнейших исследованиях использованы композиции с комбинированным наполнителем, содержащим стеклобой и минеральные добавки (рис. 1). Композиции, содержащие 20 % добавок, кроме золы ТЭС, при температуре 850 °С характеризуются коэффициентом вспучивания, равным или превышающим аналогичный показатель композиции на основе стекольного боя.

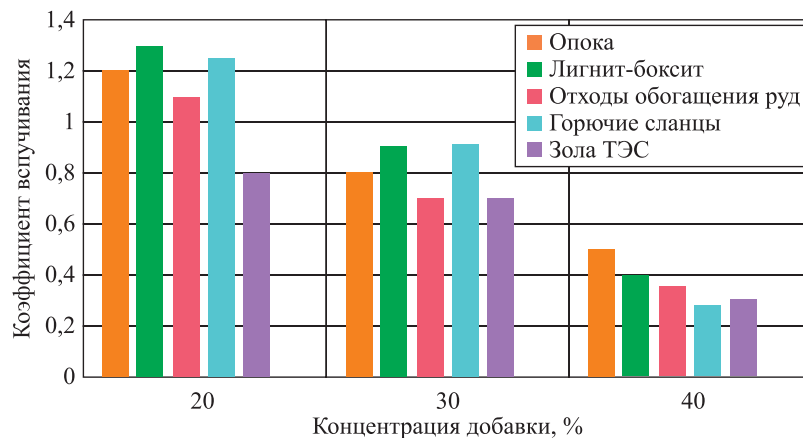


Рис. 1. Влияние минеральных добавок на вспучивание гранул из стекольной массы

Для сочетания преимуществ стекольных смесей, содержащих опоку, и сырьевых масс с другими минеральными добавками исследованы композиции с трехкомпонентным наполнителем. Твердая составляющая композиций включала стеклобой (55 %), опоку (20–45 %) и минеральную добавку (0–25 % – отходы обогащения магнетитовых руд, лигнит-боксит или горючие сланцы).

Усложнение состава наполнителя повысило поризационную способность композиций, снизило температуру вспучивания на 25–30 °С. Увеличение коэффициента вспучивания обеспечено благодаря поэтапному участию

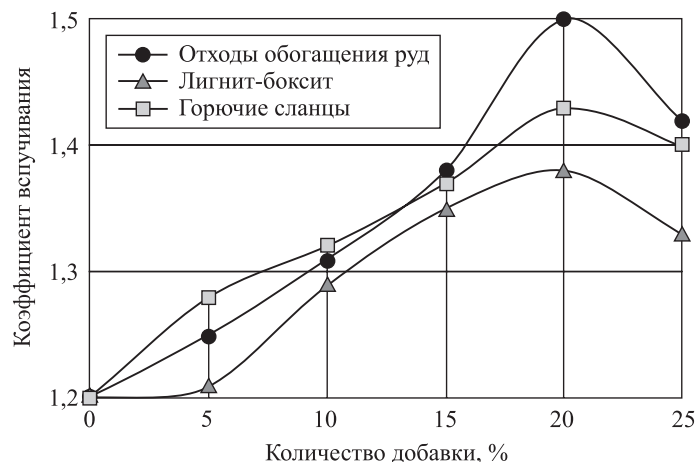


Рис. 2. Влияние минеральных добавок на вспучивание композиций с трехкомпонентным наполнителем

всех компонентов сырьевой смеси в формировании ячеек: вспенивание жидкого стекла, выгорание органических веществ, насыщение размягчаемой массы газообразными продуктами распада минеральных добавок и промежуточных образований (рис. 2).

Исследование микроструктуры гранул показало, что использование многокомпонентного наполнителя способствует формированию дополнительных пор в силикатной массе. Наряду с основными ячейками структура обожженных материалов насыщена мелкими порами в перегородках между ячейками (рис. 3).

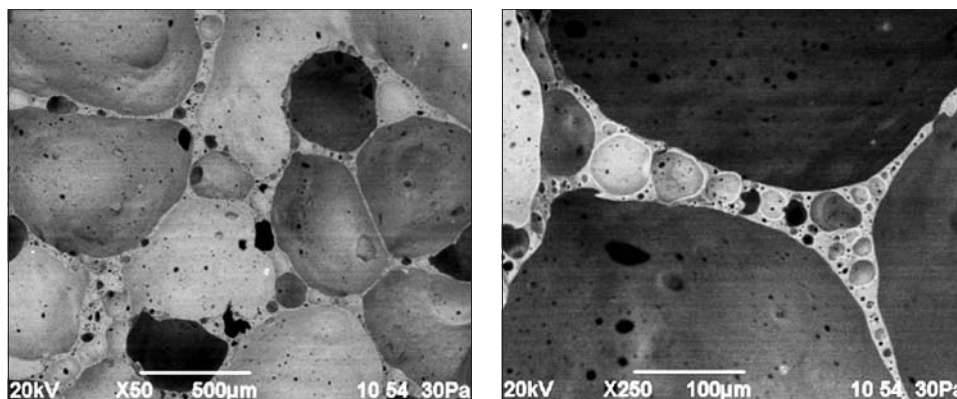


Рис. 3. Микроструктура гранул из многокомпонентной смеси

Изменение вещественного состава наполнителя снизило пластичность и затруднило грануляцию, это потребовало увеличения доли жидкого компонента в формовочной массе. Исследовано влияние количества жидкого стекла в сырьевой смеси на структуру гранул. Выявлено, что по мере повышения содержания жидкой составляющей сырьевой смеси формируется равномерная пористость, увеличивается средний размер пор.

Предпочтительны сырьевые смеси с содержанием 45 % жидкого стекла (рис. 4). Однако при повышенном расходе жидкого стекла образуется мед-

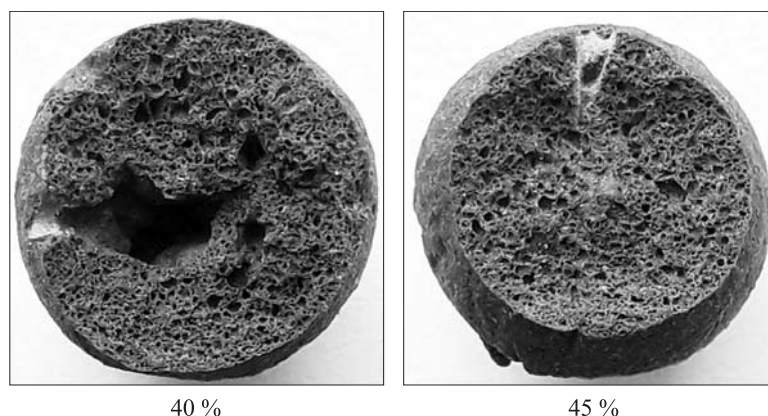


Рис. 4. Структура поризованных гранул из композиций с различным содержанием жидкого стекла

ленно затвердевающая смесь, усложняющая формование и снижающая прочность сырцовых гранул.

Для улучшения технологических свойств формовочной смеси исследовано влияние натриевых солей. Наилучшие результаты получены при введении 4–6 % карбоната натрия. Добавка улучшает формуемость сырьевой массы, способствует упрочнению сырцовых гранул, снижает температуру вспучивания.

Многокомпонентный состав композиции обусловил необходимость тщательной гомогенизации, обеспечивающей реакционную способность смеси. Механическую активацию смеси твердых компонентов силикатной композиции осуществляли в вибрационной мельнице «Етах». Удельную поверхность порошков оценивали на фотоседиментометре. Увеличение дисперсности смеси до 530–550 м²/кг способствует равномерному распределению компонентов, формированию гранул округлой формы с гладкой поверхностью; благоприятствует поризации гранул при пониженных температурах. Выявлена предпочтительность совместного помола сырьевой смеси с добавкой карбоната натрия. Интенсивное увеличение пористости гранул наблюдали в интервале температур 700–725 °С (рис. 5).

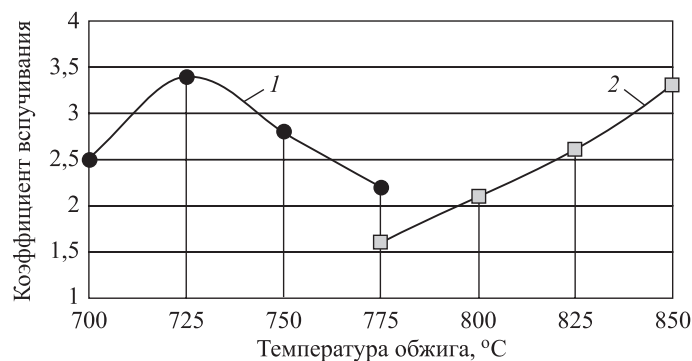


Рис. 5. Влияние температуры обжига на вспучивание гранул из смесей различного приготовления

1 – композиция с карбонатом натрия после механической активации; 2 – композиция без карбоната натрия и механической активации

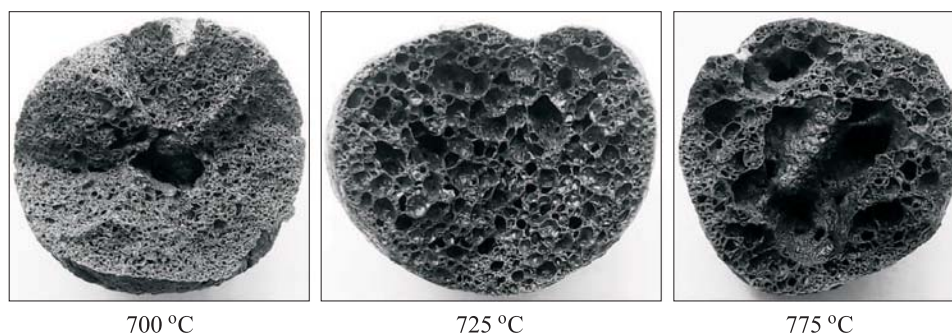


Рис. 6. Структура гранул из механоактивированной смеси, обожженной при различных температурах

При достижении температуры 725 °С средний размер ячеек в структуре составил 1,0–1,5 мм (рис. 6). Обжиг при более высоких температурах сопровождается оплавлением гранул, уменьшением коэффициента вспучивания композиции. Это вызвано потерей газодерживающей способности гранул вследствие уменьшения вязкости силикатной массы.

Полимодалная ячеистая структура (см. рис. 3), обусловленная участием различных компонентов в порообразовании, обеспечивает гранулированному материалу насыпную плотность 270–300 кг/м³, коэффициент теплопроводности 0,06–0,07 Вт/(м · °С).

Выводы. Полиминеральная смесь, подвергнутая механической активации и затворенная жидким стеклом, характеризуется пиропластическим вспучиванием при пониженной температуре. Высокопористая ячеистая структура обеспечивает гранулированному материалу с насыпной плотностью 300 кг/м³ теплозащитные свойства.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. У ф и м ц е в В.М. Техногенные заполнители высоких кондиций // Технологии бетонов. 2017. № 1-2. С. 39–41.
2. И н о з е м ц е в А.С., К о р о л е в Е.В. Полые микросферы – эффективный заполнитель для высокопрочных легких бетонов // Пром. и гражд. стр-во. 2013. № 10. С. 80–83.
3. Д а в и д ю к А.Н. Легкие бетоны на стеклогранулятах – будущее ограждающих конструкций // Технологии бетонов. 2015. № 9-10. С. 17–20.
4. I b r a h i m N.M., I s m a i l K.N., J o h a r i N.H. Utilization of fly ash in lightweight aggregate foamed concrete // ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences. 2016. Vol. 8. P. 5413–5417.
5. Б а к у н о в В.С., К о ч е т к о в В.А., Н а д д е н н ы й А.В. Многофункциональный керамический строительный материал керпен // Строит. материалы. 2004. № 11. С. 10–11.
6. С м о л и й В.А., Я ц е н к о Е.А., Г о л ь ц м а н Б.М., К о с а р е в А.С. Влияние гранулометрического состава шихты на технологические и физико-химические свойства гранулированного пористого силикатного заполнителя // Стекло и керамика. 2017. № 8. С. 12–14.
7. М и р ю к О.А. Влияние вещественного состава сырьевой массы на структуру пеностекломатериала // Современное строительство и архитектура. 2016. № 3. С. 13–18.

8. Попов М.Ю., Ким Б.Г., Ваганов В.Е., Брыков А.С. Щелочесиликатная коррозия в легких бетонах на цементном вяжущем с пористым заполнителем на основе гранулированного пеностекла // Цемент и его применение. 2015. № 4. С. 89–93.
9. Казьмина О.В. Влияние компонентного состава и окислительно-восстановительных характеристик шихт на процессы вспенивания пиропластичных силикатных масс // Стекло и керамика. 2010. № 4. С. 13–17.
10. Dushkina M.A., Kazmina O.V. Use of byproducts of acidic processing of aluminium – bearing raw materials in production of heat insulating materials // Procedia chemistry. 2014. Vol. 10. P. 525–529.
11. Лотов В.А., Кутугин В.А. Формирование пористой структуры пеносиликатов на основе жидкостекольных композиций // Стекло и керамика. 2008. № 1. С. 6–10.
12. Mizuriaeв S.A., Zhigulina A.Yu., Solopova G.S. Production technology of waterproof porous aggregates based on alkali silicate and non-bloating clay for concrete of general usag // Procedia engineering. 2015. Vol. 111. P. 540–544.
13. Верещагин В.И., Борило Л.П., Козик А.В. Пористые композиционные материалы на основе жидкого стекла и природных силикатов // Стекло и керамика. 2002. № 9. С. 26–28.
14. Miryuk O.A. Formation of porous structure in alkaline silicate compositions based on technogenic raw stuff // International journal of mechanical engineering and technology. 2017. Vol. 8. P. 916–925.
15. Rashad A.M. Recycled waste glass as fine aggregate replacement in cementitious materials based on portland cement // Construction and building materials. 2014. Vol. 72. P. 340–357.

Мирюк Ольга Александровна, д-р. техн. наук, проф.
Рудненский индустриальный институт, Казахстан

Получено 18.04.2019

Miryuk Ol'ga Alexandrovna, DSc, Professor
Rudny Industrial Institute, Kazakhstan

THERMAL SWELLING OF SILICATE COMPOSITIONS

The research is devoted to the problem of expanding the raw material base and improving the construction and technical properties of porous silicate aggregates for lightweight concrete. The results of experimental studies of raw mixtures based on glass combat and mineral additives containing burning or gas-forming components are presented. The granulated raw material obtained from the powdered mixture and liquid glass was subjected to thermal swelling. Preference of the combined filler containing glass fight, silica-containing rock and mineral additives is revealed. The multicomponent composition of the filler increases the activity of pore formation of the composition. The efficiency of the introduction of sodium additives to regulate the technological properties of the raw material mass and the porization process is shown. The expediency of mechanical activation of the raw material mixture to reduce the temperature of swelling and obtain granules with a bulk density of not more than 300 kg/m³ is shown.

Key words: porous silicate granules, liquid glass, cellular structure, swelling, lightweight concrete.

REFERENCES

1. Ufimtsev V.M. Tekhnogennyye zapolniteli vysokikh konditsiy [Man-made fillers high standards]. Tekhnologii betonov [Concrete technology]. 2017. No. 1-2. Pp. 39–41. (in Russian)

2. Inozemtsev A.S., Korolev E.V. Polyye mikrosfery – effektivnyy zapolnitel' dlya vysokoprochnykh legkikh betonov [Hollow microspheres – effective filler for high-strength lightweight concrete]. *Promyshlennoye i grazhdanskoye stroitel'stvo* [Industrial and civil engineering]. 2013. No. 10. Pp. 80–83. (in Russian)
3. Davidyuk A.N. Legkiye betony na steklogranulyatakh – budushcheye ogradh-dayushchikh konstruksiy [Lightweight concrete on glass granulates – the future of walling]. *Tekhnologii betonov* [Concrete technology]. 2015. No. 9–10. Pp. 17–20. (in Russian)
4. Ibrahim N.M., Ismail K.N., Johari N.H. Utilization of fly ash in lightweight aggregate foamed concrete. *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*. 2016. Vol. 8. Pp. 5413–5417.
5. Bakunov V.S., Kochetkov V.A., Naddenny A.V. Mnogofunktsional'nyy keramicheskoy stroitel'nyy material kerpen [Multifunctional ceramic building material kerpen]. *Stroitel'nyye materialy* [Building materials]. 2004. No. 11. Pp. 10–11. (in Russian)
6. Smoliy V.A., Yatsenko E.A., Gol'tsman B.M., Kosarev A.S. Vliyaniye granulometricheskogo sostava shikhty na tekhnologicheskoye i fiziko-khimicheskoye svoystva granulirovannogo poristogo silikatnogo zapolnitelya [Influence of granulometric composition of charge on technological and physico-chemical properties of granular porous silicate filler]. *Steklo i keramika* [Glass and ceramics]. 2017. No. 8. Pp. 12–14. (in Russian)
7. Miryuk O.A. Vliyaniye veshchestvennogo sostava syr'evoy massy na strukturu penosteklomateriala [Influence of the material composition of the raw material on the structure of foam glass material]. *Sovremennoye stroitel'stvo i arkhitektura* [Modern construction and architecture]. 2016. No. 3. Pp. 13–18. (in Russian)
8. Popov M.Yu., Kim B.G., Vaganov V.E., Brykov A.S. Shchelochesilikatnaya korroziya v legkikh betonakh na tsementnom vyazhushchem s poristym zapolnitelem na osnove granulirovannogo penostekla [Alkali-Silicate corrosion in light concrete on cement binder with porous filler on the basis of granulated foam glass]. *Tsement i ego primeneniye* [Cement and its application]. 2015. No. 4. Pp. 89–93. (in Russian)
9. Kaz'mina O.V. Vliyaniye komponentnogo sostava i okislitel'no-vosstanovitel'nykh kharakteristik shikht na protsessy vspenivaniya piroplastichnykh silikatnykh mass [Effect of the component composition and redox characteristics of batch processes foaming pyroplastic silicate masses]. *Steklo i keramika* [Glass and ceramics]. 2010. No. 4. Pp. 13–17. (in Russian)
10. Dushkina M.A., Kaz'mina O.V. Use of byproducts of acidic processing of aluminium – bearing raw materials in production of heat insulating materials. *Procedia chemistry*. 2014. Vol. 10. Pp. 525–529.
11. Lotov V.A., Kutugin V.A. Formirovaniye poristoy struktury penosilikatov na osnove zhidkostekol'nykh kompozitsiy [Formation of porous structure of inosilicates on the basis of liquid-glass compositions]. *Steklo i keramika* [Glass and ceramics]. 2008. No. 1. Pp. 6–10. (in Russian)
12. Mizuriaevev S.A., Zhigulina A.Yu., Solopova G.S. Production technology of waterproof porous aggregates based on alkali silicate and non-bloating clay for concrete of general usag. *Procedia engineering*. 2015. Vol. 111. Pp. 540–544.
13. Vereshchagin V.I., Borilo L.P., Kozik A.V. Poristyye kompozitsionnye materialy na osnove zhidkogo stekla i prirodnykh silikatov [Porous composite materials based on liquid glass and natural silicates]. *Steklo i keramika* [Glass and ceramics]. 2002. No. 9. Pp. 26–28. (in Russian)

14. M i r y u k O.A. Formation of porous structure in alkaline silicate compositions based on technogenic raw stuff. International journal of mechanical engineering and technology. 2017. Vol. 8. Pp. 916–925.
 15. R a s h a d A.M. Recycled waste glass as fine aggregate replacement in cementitious materials based on portland cement. Construction and building materials. 2014. Vol. 72. Pp. 340–357.
-