

УДК 699.86:661.683.3:691.542

Н. И. Маляевский, В. В. Зверева

КАЛЬЦИЙ-СИЛИКАТНЫЕ ОТВЕРДИТЕЛИ ЖИДКОГО СТЕКЛА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОСТОЙКИХ ЩЕЛОЧНОСИЛИКАТНЫХ УТЕПЛИТЕЛЕЙ

Показана возможность замены кремнефторида натрия на отвердители жидкого стекла кальций-силикатного состава для производства щелочносиликатных теплоизоляционных материалов по технологии ячеистого бетона. Предлагаемые отвердители, в отличие от кремнефторида натрия, не обладают токсичностью, а также обеспечивают более высокую водостойкость конечного пеноматериала при равной объемной массе.

Ключевые слова: теплоизоляция, жидкое стекло, силикаты кальция, портландцемент, металлургический шлак.

The authors show the possibility of the replacement of sodium fluosilicate to the water glass hardeners of calcium-silicate composition for the production of alkali-silicate thermal insulation materials according to the technology of cellular concrete. The proposed hardeners, in contrast to sodium fluosilicate, do not possess toxicity, and they also ensure the higher water resistance of final foam materials at equal densities.

Key words: thermal insulation, water glass, calcium silicates, Portland cement, metallurgical slag.

В последние годы среди разработчиков и производителей неорганических строительных материалов растет интерес к щелочносиликатным теплоизоляционным материалам (утеплителям), для которых, по сравнению с пеноматериалами на основе портландцемента, характерна возможность достижения более низких значений объемной массы и теплопроводности, а также повышенная прочность при равной объемной массе [1]. Кроме того, эти материалы характеризуются пониженной стоимостью и абсолютно негорючи, как и пенобетоны на портландцементе, в отличие от органикополимерных утеплителей.

Существуют два вида щелочносиликатных утеплителей: утеплители горячего и холодного вспенивания. Процесс вспенивания первых происходит при относительно высоких температурах (350...550 °С) вследствие выделения химически связанной воды из размягченного нагреванием стеклообразного гидросиликата (рис. 1). Вторые вспениваются при комнатной или слегка повышенной (до 100 °С) температуре в результате химической реакции жидкого стекла (ЖС) со вспенивателем (технология газобетона) или механического процесса (технология ячеистого бетона). Как правило, во всех случаях к ЖС добавляются отвердители (ОТВ) и водоупрочнители, а при холодном вспенивании — также поверхностно-активные вещества (ПАВ).

В качестве отвердителя в большинстве случаев используется традиционный отвердитель жидкого стекла — кремнефторид натрия. Он обладает такими важными преимуществами, как оптимальный срок схватывания и отверждения, хорошая воспроизводимость реакции с жидким стеклом, легкая измельчаемость до любого заданного размера частиц и др. Однако он имеет и существенные недостатки: токсичность самого отвердителя и продукта его реакции с жидким стеклом (фторида натрия), а также недостаточная водостойкость вспененного и отвержденного материала [2, 3].

С другой стороны, в производстве шлакощелочных бетонов, литейных форм и прочих массивных изделий уже давно используют альтернативные отвердители, представляющие собой, как правило, оксиды, гидроксиды или соли 2—3-валентных металлов, образующих нерастворимые в воде силикаты. В качестве таких отвердителей часто используют силикаты и гидросиликаты кальция различного состава, которые отличаются абсолютной нетоксичностью, низкой стоимостью, широким диапазоном изменения скорости реакции с ЖС, водостойкостью конечного продукта. В литературе описаны результаты и механизмы действия таких отвердителей, в частности двухкальцевого силиката [2, 3], трехкальцевого силиката [2, 4], высококальцевой золы-уноса [5—7], ферроборового шлака [8].

Целью настоящего исследования является подбор отвердителя на кальций-силикатной основе, способного полностью заменить кремнефторид натрия в производстве щелочносиликатного утеплителя по технологии ячеистого бетона, причем по ключевым характеристикам процесса (вязкость, сроки схватывания, кинетика отверждения) новый отвердитель должен быть максимально близок к кремнефториду, отличаясь от него только нетоксичностью и повышенной водостойкостью пеноматериала.

Образцом для сравнения служил плитный пеноматериал, выпускаемый ООО «ЭТИЗ» методом холодного вспенивания по технологии ячеистого бетона. Фирма использует ЖС с модулем 3, а в качестве отвердителя — кремнефторид натрия. Вспенивание и отверждение массы происходит при температуре 40 °С. При этом срок схватывания жидкой сырьевой массы составляет около 15 мин с момента введения отвердителя, объемная масса конечного пеноматериала составляет 160...200 кг/м³, а его водостойкость (коэффициент размягчения в воде) — 60...75 % в зависимости от плотности.

Методика приготовления образцов включала тщательное смешение ЖС с ПАВ и малоактивными компонентами отвердителя, затем быстрое внесение активного компонента отвердителя, помещение смеси в закрытую с двух сторон полипропиленовую трубку со стальным шариком внутри, находящуюся в воздушном термостате, нагреваемом до 40 °С.

Трубка подвергалась непрерывному встряхиванию, время схватывания ($t_{схв}$) определялось по прекращению стука шарика о крышки трубки. После этого смесь оставалась в термостате, так чтобы общее время ее нахождения при 40 °С составляло 3 ч. Затем образовавшийся гидрогель извлекали из трубки и сушили на воздухе при комнатной температуре в течение 3 сут. Блок-схема процесса приготовления и исследования образцов приведена на рис. 1.

Затем твердый гидрогель распиливали на цилиндры объемом около 1 см³ и исследовали на водостойкость. Последняя определялась экспрессным методом как процент потери нелетучей части образца в результате 5-минутного кипячения в дистиллированной воде с последующим 15-минутным прокаливанием при 600 °С по формуле [1]:

$$H = \frac{100m_0 m'_1}{m_1 m'_0}, \quad (1)$$

где индексы «0» и «1» обозначают образец, соответственно, до и после прокаливании, а верхний штрих обозначает образец, не подвергшийся кипяче-

нию в воде. Тогда, как было показано ранее [1], стандартный коэффициент размягчения можно оценить по формуле: $KP = 100 - H$.

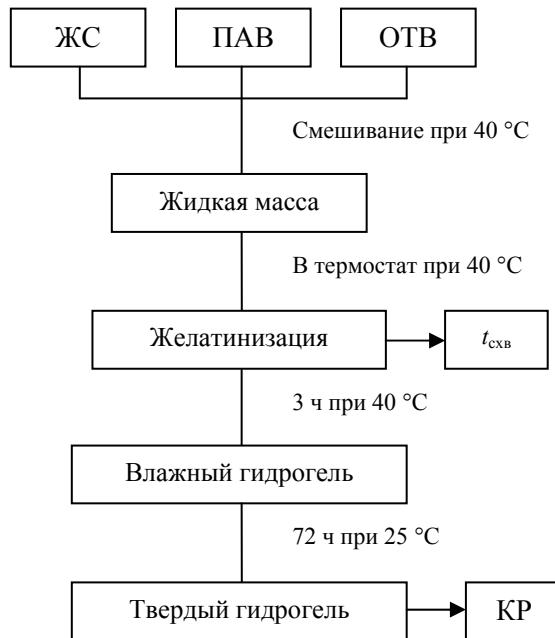


Рис. 1. Блок-схема получения и исследования (измерения времени схватывания $t_{схв}$ и коэффициента размягчения в воде КР) образцов

Так как коэффициент размягчения материала зависит от его пористости и содержания связанной воды, при сравнении водостойкости различных пеноматериалов была предложена [3] учитывающая такую зависимость величина эффективной водостойкости H^* , определяемая по формуле

$$H' = 0,01\rho\left(1 - \frac{W}{100}\right)H, \quad (2)$$

где ρ — объемная масса образца, кг/м^3 , а W — потери при прокаливании, %.

При этом появляется возможность пересчитывать показатели водостойкости исследуемых образцов на эталонный образец с заданными значениями объемной массы и водосодержания. В данной работе все коэффициенты размягчения были по формуле (2) пересчитаны (приведенная величина КР) на образец со стандартными параметрами утеплителя ЭТИЗ: объемная масса 166 кг/м^3 и $W = 10,5 \%$.

Первоначальной задачей исследования было установление типа силикатов кальция, наиболее приемлемого в роли отвердителя при производстве утеплителей. Были испробованы два силиката кальция: двухкальциевый (синтетический ларнит, или $\beta\text{-C}_2\text{S}$) и трехкальциевый (в форме алитового портландцемента, ПЦ, марки М-500) силикаты, а также, для сравнения, чистый оксид кальция. В табл. (строки 1—3) показаны результаты испытаний образцов, показавших наибольшие величины КР при разумных значениях $t_{схв}$.

Результаты определения активности отвердителей по отношению к жидкому стеклу ($M = 2,5$) и свойства образцов после твердения и сушки

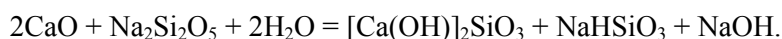
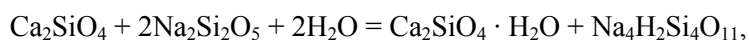
№	Вид отвердителя	Содержание, % к ЖС	$t_{схв.}$, мин	П.п.п. W , %	ρ , кг/м ³	КР, %	Привед. КР, %
1	β - C_2S	50	45	14	1290	91,6	58
2	ПЦ М-500	30	10	34	1540	82	68
3	СаО	8	16	28	1480	77	80
5	ДШ СаО	50 8	14	16	1140	94,6	76
7	ПЦЛ СаО	70 8	10	17	1330	95,3	95

Для испытаний во всех случаях брали жидкое стекло с весовым модулем 2,5, так как, согласно литературным данным [3], именно с таким стеклом кальций-силикатные отвердители проявляют в наиболее полной степени свои свойства.

Видно, что наилучшая водостойкость достигается при использовании «жестких» отвердителей (СаО и портландцемент), однако эти образцы показывают высокие величины усадки при окончательной сушке вследствие повышенного водосодержания. К тому же портландцемент слишком активен по отношению к ЖС. Двухкальциевый силикат показал умеренные величины активности водостойкости продукта.

Для дальнейших исследований было выбрано два отвердителя — ларнит и оксид кальция. Первый из них имеет такие преимущества, как легкость смешения и спокойный характер взаимодействия с ЖС, а также однородность гидрогеля, однако недостатком его является недостаточная водостойкость продукта твердения. Второй проявляет высокую активность при взаимодействии с ЖС и обеспечивает высокую водостойкость продукта твердения, однако для него характерны такие недостатки, как трудность равномерного введения в ЖС, сильная зависимость сроков схватывания от концентрации, сильное налипание гидрогеля на стенки смесителя, а также значительная усадка в ходе сушки.

С учетом литературных данных [3] возможные химические реакции этих веществ со среднемодульным ЖС могут соответствовать процессам гидратации и деполимеризации силикатных структур. Предположительные уравнения химических реакций могут быть записаны следующим образом:



Было предположено, что наиболее эффективными отвердителями могут быть комплексные добавки, включающие: а) основу, обеспечивающую прочность гидрогеля, а также прочность и достаточную водостойкость пеноматериала (двухкальциевый силикат) и б) ускоритель схватывания (например, окись кальция, эстрих-гипс). И действительно, при использовании тройных систем типа «ЖС+активный наполнитель+ускоритель схватывания» при любых разумных составах систем получают приемлемые сроки схватывания, а величины водостойкости выше, чем у эталонной системы.

Ввиду высокой стоимости синтетического двухкальцевого силиката были предприняты поиски его возможных дешевых заменителей.

Так, установлена возможность замены двухкальцевого силиката на молотый доменный шлак (ДШ) Красногорского завода (Тульская обл.). Химический состав шлака: CaO — 44,5 %, SiO₂ — 38,25 %, MnO — 0,23 %, TiO₂ — 0,23 %, Al₂O₃ — 8,05 %, MgO — 7,64 %, п.п.п. — 14,9 %. Нетрудно подсчитать, что силикатный модуль шлака примерно равен 1,6, т. е. по структуре и свойствам он должен быть весьма близок к двухкальцевому силикату.

На ИК-спектре шлака (рис. 2, а) видны интенсивные линии колебаний групп SiO₄ (вблизи 500 и 1000 см⁻¹), CO₃ (вблизи 1500 см⁻¹) и OH (3000...3500 см⁻¹). Был проведен также термический анализ шлака, причем на кривой ДСК проявляется существенный экзотермический эффект при 870 °С, связанный, по всей вероятности, с фазовым переходом двухкальцевого силиката.

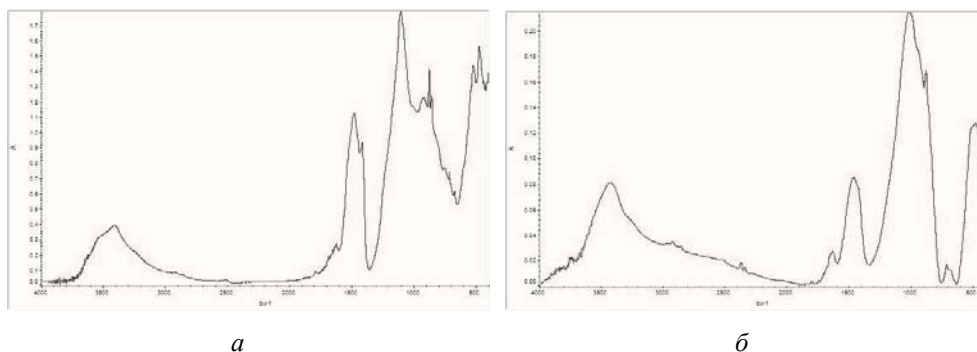


Рис. 2. ИК-спектры доменного шлака (а) и лежалого портландцемента (б)

Система «ЖС — доменный шлак — CaO» характеризуется невысокой вязкостью сырьевой смеси, оптимальным сроком схватывания, прочностью геля, малым налипанием на стенки и довольно высокой водостойкостью затвердевшего образца (приведенный коэффициент размягчения около 76), значительно превышающей показатель образца с использованием двухкальцевого силиката. Оптимальным по времени схватывания и коэффициенту размягчения при оптимальном содержании CaO (8 %) был признан состав с 50 % ДШ и 8 % CaO (см. табл.).

Полученные результаты также показали, что весьма перспективным заменителем C₂S является лежалый портландцемент (ПЦЛ). При долговременном нахождении на открытом воздухе значительная часть трехкальцевого силиката переходит в двухкальцевый гидросиликат, а основная часть двухкальцевого силиката остается неизменной. Благодаря этому активность добавки резко снижается, а водостойкость конечного материала не изменяется или даже возрастает благодаря большей однородности гидрогеля.

В частности, был исследован в качестве отвердителя белый портландцемент со сроком хранения на воздухе более 5 лет, содержащий, согласно результатам термогравиметрии, 8,0 % CaCO₃ и 1,3 % Ca(OH)₂. Его ИК-спектр, показанный на рис. 2, б, содержит те же основные полосы поглощения, что и ДШ, а кривая термоанализа тоже демонстрирует экзотермический пик фазового перехода в C₂S.

Система «ЖС — ПЦЛ — СаО» проявляет свойства, схожие со свойствами предыдущей системы, но несколько превосходит ее по активности отвердителя и водостойкости конечного продукта (см. табл.). Определенным недостатком ее можно считать повышенную вязкость сырьевых смесей.

Таким образом, результаты настоящего исследования показывают принципиальную возможность полной замены кремнефторида натрия в составе сырьевой смеси для производства щелочносиликатного утеплителя на комплексные отвердители на основе силикатов кальция. Представленные данные свидетельствуют о высокой эффективности последних в технологическом, экологическом и экономическом отношении. Дальнейшие исследования позволят уточнить составы отвердителей и разработать оптимальные схемы их введения в жидкое стекло.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Малявский Н. И.* Щелочно-силикатные утеплители — химические основы производства // Российский химический журнал. 2003. № 4. С. 39—45.
 2. *Борсук П. А., Лясс А. М.* Жидкие самотвердеющие смеси. М. : Машиностроение, 1979. 255 с.
 3. *Сидоров В. И., Малявский Н. И., Покидько Б. В.* Получение эффективных водостойких утеплителей // Известия ВУЗов. Строительство. 2003. № 3. С. 134—139.
 4. *Zellmann H.-D., Kaps Ch.* Chemically Modified Water-Glass Binders for Acid-Resistant Mortars // Journal of the American Chemical Society. 2006. Vol. 89. P. 1369—1372.
 5. High-Strength Geopolymer Using Fine High-Calcium Fly Ash / P. Chindapasirt, T. Chareerat, S. Hatanaka, T. Cao // Journal of Materials in Civil Engineering. 2011. Vol. 23. Pp. 264—270.
 6. *Caijun Shi A. Fernandez Jimenez, A. Palomo.* New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement // Cement and Concrete Research. 2011. Vol. 41. P. 750—763.
 7. Pervious high-calcium fly ash geopolymer concrete // Tawatchai Tho-in, Vanchai Sata, Prinya Chindapasirt, Chai Jaturapitakkul // Construction and Building Materials. 2012. Vol. 30. P. 366—371.
 8. *Гришина А. Н., Королев Е. В.* Прочность жидкостекольных композитов, отвержденных ферроборовым шлаком // Строительные материалы. 2012. № 6. С. 66—68.
1. *Malyavskii N. I.* Shchelochno-silikatnye uteplyiteli — khimicheskie osnovy proizvodstva // Rossiiskii khimicheskii zhurnal. 2003. № 4. С. 39—45.
 2. *Borsuk P. A., Lyass A. M.* Zhidkie samotverdeyushchie smesi. M. : Mashinostroenie, 1979. 255 s.
 3. *Sidorov V. I., Malyavskii N. I., Pokid'ko B. V.* Poluchenie effektivnykh vodostoikikh uteplyitelei // Izvestiya VUZov. Stroitel'stvo. 2003. №3. С. 134—139.
 4. *Zellmann H.-D., Kaps Ch.* Chemically Modified Water-Glass Binders for Acid-Resistant Mortars // Journal of the American Chemical Society. 2006. Vol. 89. P. 1369—1372.
 5. High-Strength Geopolymer Using Fine High-Calcium Fly Ash / P. Chindapasirt, T. Chareerat, S. Hatanaka, T. Cao // Journal of Materials in Civil Engineering. 2011. Vol. 23. Pp. 264—270.
 6. *Caijun Shi A. Fernandez Jimenez, A. Palomo.* New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement // Cement and Concrete Research. 2011. Vol. 41. P. 750—763.
 7. Pervious high-calcium fly ash geopolymer concrete // Tawatchai Tho-in, Vanchai Sata, Prinya Chindapasirt, Chai Jaturapitakkul // Construction and Building Materials. 2012. Vol. 30. P. 366—371.
 8. *Grishina A. N., Korolev E. V.* Prochnost' zhidkostekol'nykh kompozitov, otverzhdennykh ferroborym shlakom // Stroitel'nye materialy. 2012. № 6. С. 66—68.

*Поступила в редакцию
в январе 2015 г.*

Ссылка для цитирования:

Малявский Н. И., Зверева В. В. Кальций-силикатные отвердители жидкого стекла для получения водостойких щелочносиликатных утеплителей // Интернет-вестник ВолгГАСУ. 2015. Вып. 2(38). Ст. 5. Режим доступа: <http://www.vestnik.vgasu.ru/>

For citation:

*Malyavskii N. I., Zvereva V. V. [Calcium-silicate water glass hardener for the formation of water resistant alkali-silicate insulation material]. *Internet-Vestnik VolgGASU*, 2015, no. 2(38), paper 5. (In Russ.). Available at: <http://www.vestnik.vgasu.ru/>*