

regularities Geodynamics and Tectonophysics. Tom. 3, Vol. 4. Irkutsk, 2012.- pp. 315-144.

УДК 666.974.2.

Мацапулин В.У., Тотурбиев А.Б., Тотурбиев Б.Д., Тотурбиева У.Д., Черкашин В.И.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕСТНОГО ПРИРОДНОГО КРЕМНИСТОГО СЫРЬЯ И ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННОГО ПЕНОБЕТОНА

Matsapuln V.U., Toturbiev A.B., Cherkashin V.I., Toturbiev B.D., Toturbieva U.D.

USE OF LOCAL NATURAL SILICEOUS RAW MATERIAL AND WASTES FOR PRODUCTION OF HEAT-INSULATING FOAM CONCRETE

Аннотация. В статье приведены результаты анализа сырьевой базы, запасов и применения кремнистых пород; оценка экономической целесообразности их использования для получения строительных материалов нового поколения с низкими энергетическими и другими материальными затратами. Приведены результаты лабораторных исследований и испытаний технологии получения теплоизоляционного пенобетона из композиции, на основе водного раствора силиката натрия, полученного из местных кремнистых пород (диатомита), и жидкого щелочного компонента – соапстока, отвердителя – феррохромового шлака и отходов карбонатной породы, твердеющего при низкотемпературной обработке (100-110°C).

Ключевые слова: кремнистые породы, диатомит, силикаты натрия, теплоизоляционные материалы, пенобетон, композиции, вяжущие.

Abstract. The article analyzes the resource base, reserves and the use of siliceous rocks, their economic feasibility of the use for production of building materials of new generation with low-energy and other costs. Presented are the results of laboratory research and testing technology of production of insulating foam from a composition based on an aqueous solution of sodium silicate obtained from the local siliceous rocks (diatomite) and the liquid alkali component – soapstock, hardener from ferrochrome slag and waste carbonate rock able to harden at a low temperature processing (100-110 °C).

Key words: siliceous rocks; diatomite; sodium silicate insulation materials; foam compositions; binders.

Введение. Среди довольно широкой номенклатуры теплоизоляционных материалов традиционно устойчивое место по объему производства и приме-

нию, как в России, так и за рубежом, занимают теплоизоляционные материалы и изделия на основе кремнистых пород (опока, трепел, диатомит) [1].

Экономическая целесообразность использования кремнистых пород - это их многофункциональность. Кремнистые породы широко используют в качестве строительных тепло- и звукоизоляционных материалов, при изготовлении кирпича, добавок к некоторым типам цемента, а также для полировального материала (в составе паст) для металлов, мраморов и т.д., для производства товарного бетона, строительных растворов и сухих строительных смесей различного назначения, пенодиатомитовой крошки.

Россия располагает крупнейшей сырьевой базой кремнистых пород. По данным геологов запасы составляют более 2,5 млрд тонн, большую часть из которых составляют трепела и диатомиты [2]. Прогнозные же запасы кремнистых пород оцениваются в 50 млрд тонн. Наибольшее распространение кремнистые породы имеют в районах Поволжья, Дона, Западной Сибири, а также и на Северном Кавказе. По данным ученых Института Геологии ДНЦ РАН в Дагестане тоже имеются определенные возможности добычи диатомита и опоки. Обследование месторождений кремнистых пород Дагестана, рассмотрение технико-экономических аспектов их добычи и переработки показали, что наиболее перспективными для использования в производстве являются кремнистые породы, отмеченные в бассейне реки Халагорк, Левашинского района. Это месторождение представлено диатомито-спонголитом среднепалеогенового возраста. По минералогическому составу порода относится к опалкальцитовым.

Химический состав диатомитов обладает существенным постоянством и имеет следующие пределы колебаний: SiO_2 —78-85%; $\text{CaO}+\text{MgO}$ —1-2%; $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ —1,5-2% и прочие 7,5-12%. Средняя плотность их обычно составляет 600-1000 кг/м³, пористость достигает 70-75%. Окраска диатомитов белая, желтая, иногда темно-серая и буровато-серая, прочность не более 3,0 МПа. Учитывая высокую пористость, низкую среднюю плотность (380 до 1000 кг/м³) и их многофункциональность, мы предположили возможность получения строительных материалов нового поколения с низкими энергетическими и другими материальными затратами. В этой связи в Институте Геологии ДНЦ РАН проводятся научные исследования комплексного использования ресурсов нерудного сырья для строительной индустрии на базе современных энерго-ресурсосберегающих и высоких технологий, разработанных в области материаловедения.

Постановка задачи. Особую актуальность приобретает создание новых технологий, прежде всего безобжиговых, при которых материал будет доступным по цене (отвечал потребностям рынка) и соответствовал своим физико-техническим характеристикам. К настоящему времени исследованы и получены модифицированные композиционные вяжущие из силикатных систем, обладающие уникальными связующими свойствами, обеспечивающие комплексное использование нерудного сырья в композициях с различным целевым назначением [3-5]. Вяжущие свойства этих композиций проявляются, главным образом, вследствие приобретения безводным силикатом натрия адгезионных свойств, определяющих клеящую способность этого компонента, и когезион-

ной прочности клеевых контактов, прочность и долговечность которых, в свою очередь, зависит от условий их образования.

Методы исследования. Учитывая сложность процесса, нами была предпринята попытка получения растворимого стекла и вяжущих композиций на его основе путем упрощения технологических переделов и применения более доступного местного минерального сырья и технологических отходов, что позволяет расширить область их применения. Для получения водного раствора силиката натрия использовались местные кремнистые породы (диатомит) Дагестанского месторождения, соапсток – отход щелочной рафинации рыбьих жиров Махачкалинского рыбоконсервного завода, а в качестве отвердителя использовался феррохромовый шлак – отход электрометаллургического производства. При получении пеномассы тонкомолотым наполнителем являлась карбонатная порода – отходы камнепиления известняка, пенообразователем – ПО ПБ-1 (ТУ 2481-001-31820565-97). Вода для затворения смеси удовлетворяла ГОСТ 23732-80.

Приготовление щелочно-кремнеземистого раствора путем одновременного разогрева и перемешивания осуществлялось в следующей последовательности. Заранее дозированный жидкий щелочной раствор соапстока соответствующей концентрации загружали в мешалку и нагревали до заданной температуры. Затем в нагретый (80-90°C) раствор с одновременным перемешиванием вводили тонкодисперсный диатомит. Нагревание и перемешивание продолжали до получения щелочно-кремнеземистого раствора (водного раствора силиката натрия) соответствующего силикатного модуля. Проведенные исследования по получению щелочно-кремнеземистого раствора (водные растворы силиката натрия) с использованием кремнистых пород (диатомита) и жидкого щелочного компонента – соапстока показали, что важнейшими факторами, влияющими на растворимость аморфного SiO_2 (диатомита) являются, концентрация щелочи в соапстоке (рис.1), температура, продолжительность растворения, минералогический состав породы и ее дисперсность.

Установлены следующие рациональные параметры получения высокомодульного щелочно-кремнеземистого раствора: температура – 90 ± 3 °C; продолжительность растворения – 4 часа; pH раствора – 12-13; дисперсность диатомита – 2500 см²/г. Анализ результатов проведенных экспериментальных исследований позволяет сделать вывод о том, что щелочной обработкой (щелочным раствором соапстока) природного сырья (диатомита) можно получить водный раствор силиката натрия с необходимой концентрацией SiO_2 , т.е. с заранее известным кремнеземистым модулем.

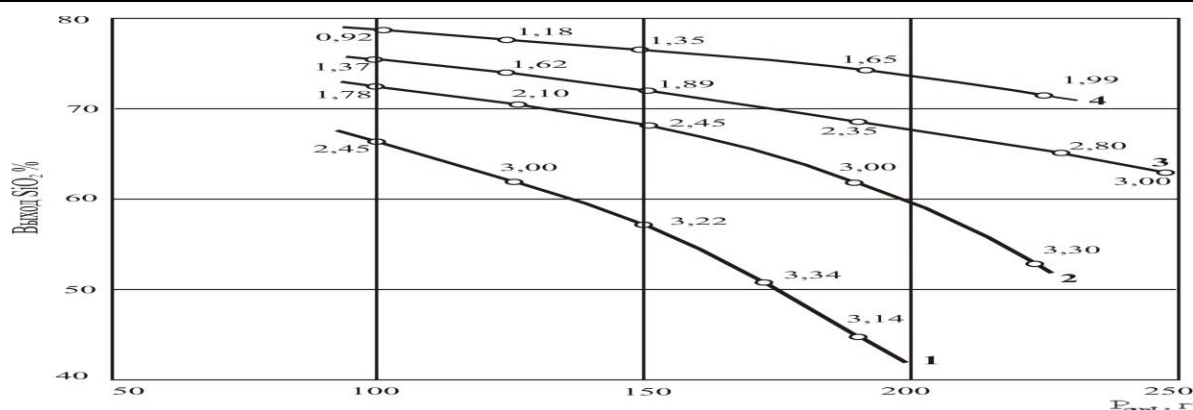


Рисунок 1 - Зависимость выхода SiO_2 от исходного количества диатомита при разных концентрациях щелочи (рядом с экспериментальными точками даны значения соответствующих силикатных модулей)

При разработке оптимальных составов вяжущей композиции из растворимого стекла, полученного путем растворения кремнистой породы (диатомита) в щелочном растворе (жидкие отходы щелочной рафинации рыбьего жира - соап-сток), тонкомолотого наполнителя (отходы карбонатных пород) и отвердителя (феррохромового шлака), регулирующего сроки схватывания, исследовались следующие технологические и физико-механические свойства теста и камня из композиционного вяжущего:

- сроки схватывания и твердения композиционного теста;
- пластическая прочность и подвижность;
- прочность при сжатии, изгибе и усадка композиционного вяжущего в процессе твердения.

По результатам этих исследований был принят следующий состав композиции в % по массе: водный раствор силиката натрия – 32,6, феррохромовый шлак – 9,8 и тонкомолотая карбонатная порода – 57,6.

В дальнейшем были проведены исследования по выявлению влияния основных факторов на пенообразование и устойчивость пеномассы.

Одной из важнейших физических характеристик, влияющей на пеноустойчивость массы смеси, является вязкость водного раствора силиката натрия.

Результаты эксперимента и их обсуждение. В результате проведенного эксперимента было показано, что вязкость раствора при разной концентрации кремнеземистого модуля с повышением температуры зависит не только от концентрации жидкости и содержания кремнезема в нем, но и от температуры. С повышением температуры вязкость раствора силиката натрия значительно понижается. Следовательно, в нашем случае до применения низкотемпературной сушки для твердения разработанной пенокомпозиции, необходимо ввести отвердитель и дать выдержку для повышения устойчивости пеномассы.

Выбор режима тепловой обработки теплоизоляционного пенобетона проводился исходя из условий рационального расхода топливно-энергетических ресурсов и удельного объема готовой продукции сушильного агрегата.

В связи с этим был принят режим сушки с ускоренным нагревом изделий который заключается в следующем. Образцы после формования загружают в печь предварительно нагретую до 100-110°C и выдерживают в течение 5-6 часов.

Результаты исследований по выбору рациональной температуры ускоренного нагрева в зависимости от прочности образцов теплоизоляционного пенобетона приведены в таблице 1. Из данных таблицы 1 следует, что самые высокие прочности при сжатии пенобетона при использовании режима – 5ч., 6ч. и 7ч.

Таблица 1 - Режим тепловой обработки теплоизоляционного пенобетона

№	Температура ускоренного разогрева, °С	Прочность при сжатии (МПа)			
		4 ч.	5 ч.	6 ч.	7 ч.
1	70	1,1	1,30	1,45	1,63
2	80	1,25	1,57	1,62	1,78
3	90	1,3	1,7	1,8	1,82
4	100	1,44	1,86	1,89	1,9
5	110	1,46	1,88	1,9	1,91
6	120	1,47	1,89	1,9	1,92

Поэтому за оптимальный ускоренный режим тепловой обработки изделий приняты режимы № 5, 6 и T=100-110°C в течение 5-6 часов.

Однако этот режим тепловой обработки в дальнейшем при изготовлении пенобетонных теплоизоляционных изделий различной плотности подлежит корректировке, так как упрочнение их структуры за счет обезвоживания системы будет зависеть от их плотности и толщины изделий.

Результаты исследований влияния содержания пены на плотность теплоизоляционного пенобетона показывают, что с увеличением количества пены в составе композиции его средняя плотность уменьшается пропорционально содержанию пены и, наоборот, с увеличением твердого составляющего (пенomас-сы) средняя плотность теплоизоляционного пенобетона растет.

Таким образом, средняя плотность теплоизоляционного материала полностью регулируется количеством пены, введенной в состав композиционной массы. При этом показатели пористости и прочности на сжатие при равных условиях получения теплоизоляционного пенобетона зависят от плотности материала. Это хорошо иллюстрируется характером изменения кривых 3,1 рис. 2. Показатели пористости и прочности на сжатие увеличиваются по сравнению с аналогичными показателями теплоизоляционного пенобетона после твердения в естественных условиях.

Это свидетельствует о том, что при сушке в рассматриваемом материале происходит наиболее полное удаление воды из структуры материала, т.е. происходит полное обезвоживание всей композиции.

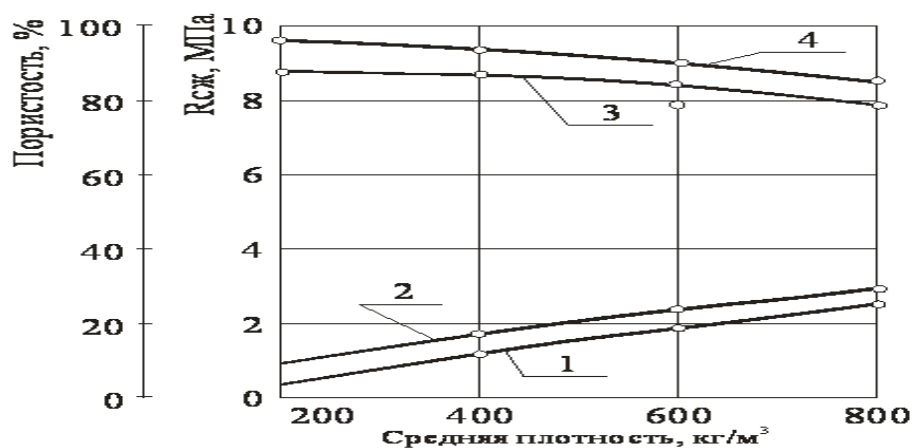


Рисунок 2 - Зависимость плотности при сжатии, пористости от средней плотности теплоизоляционного пенобетона

1,2 – прочность на сжатие соответственно после естественного твердения и сушки при 100-110°C;

3,4 – пористость соответственно после естественного твердения и сушки при 100-110°C.

Здесь необходимо отметить низкие показатели усадки (0,37-0,13 %) (рис. 3.) теплоизоляционного пенобетона средней плотностью 400-600 кг/м³.

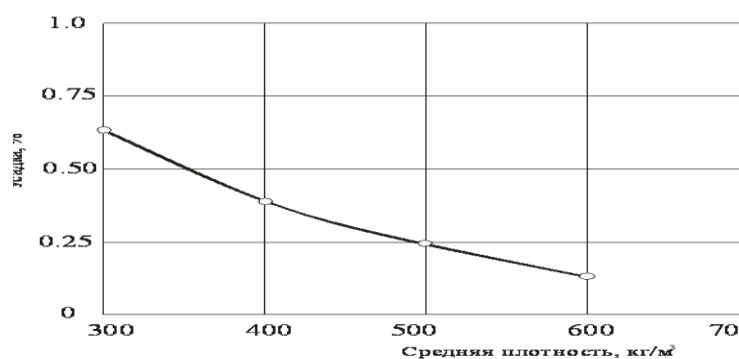


Рисунок 3 - Зависимость усадки от средней плотности теплоизоляционного пенобетона

Это объясняется тем, что клеящая способность разработанного композиционного вяжущего в 2-3 раза выше, чем у цементов.

Связка из этой композиции характеризуется высокой плотностью и клеящей способностью, что может обеспечить повышенную прочность межпоровых перегородок (пленок) в высокопористой структуре теплоизоляционного пенобетона. Формирование структуры при этом происходит за счет взаимодействия водного раствора силиката натрия с отвердителем, т.е. с минералами тонкомолотого феррохромового шлака. Продуктами взаимодействия являются силикаты, которые частично разлагают щелочные силикаты и адсорбируют воду у геля. Склеивание при этом обеспечивает коагулирующий гель кремневой кислоты и гидросиликаты кальция.

Оптимальные составы теплоизоляционного пенобетона в зависимости от средней плотности приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Оптимальные составы теплоизоляционного пенобетона в зависимости от плотности

Плотность (в сухом состоянии), кг/м ³	Композиционное вяжущее состава масс (%) растворимое стекло - 32,6 феррохромовый шлак - 9,8 карбонатная порода - 57,6	Концентрация пенообразователя (кг)	Вода (л) расплав смеси 13-14 см по прибору Суттарда	Пена (л)	Прочность на сжатие после сушки при 100-110 °С, МПа
1	2	3	4	5	6
300	275	1,35	135	850	1,3
400	375	1,30	170	800	1,9
500	475	1,25	200	725	2,3
600	575	1,20	220	640	3,1

По результатам исследований разработана технология производства теплоизоляционного пенобетона на композиционном вяжущем и определены ее рациональные технологические параметры (табл. 3).

Таблица 3 - Параметры технологии изготовления теплоизоляционного пенобетона

Наименование параметров	Оптимальная величина параметра при плотности пенобетона, кг/м ³			
	300	400	500	600
В/Т	0,50	0,53	0,5	0,45
ПО-ПБ1	1,35	1,30	1,25	1,20
Кратность пены к моменту минерализации	4,5	4 – 4,5	4	3
Кратность пеномассы	4	3,2	3	2,7
Температура воды, °С	20	20	20	20
Время смешивания, мин	6	5	5	4
Вибрация формы с частотой 200 сек ⁻¹ , сек	10	10	10	10
Вызревание массива, мин	100	35	30	80
Выдержка до тепловой обработки, час	2	2	2	1,5
Время тепловой обработки при T = 100-110 °С	5	6	7	8

По разработанной технологии были изготовлены теплоизоляционные пенобетоны различной плотности со свойствами, представленными в таблице 4. Данные таблицы 4 отражают хорошее качество полученных теплоизоляционных пенобетонов, по прочности они удовлетворяют требованиям ГОСТ 25485-82.

Таблица 4 - Основные свойства теплоизоляционного пенобетона

Наименование показателей свойств	Норма марок		
	300	400	500
Плотность (кг/м ³)	300 ± 25	400 ± 25-50	500 ± 25-50
Теплопроводность, Вт/(м · К), не более при температуре (25±3) °С	0,084	0,100	0,105
Предел прочности при сжатии не менее (МПа)	1,3	1,9	2,3
Усадка после сушки, (%) не более	0.62	0.37	0.25

Вывод. Экспериментальными исследованиями установлена возможность получения теплоизоляционного пенобетона, твердеющего при низкотемпературной обработке (100-110°C) из композиции на основе водного раствора силиката натрия, полученного из местных кремнистых пород (диатомита) и жидкого щелочного компонента – соапстока, отвердителя – феррохромового шлака и отходов карбонатной породы.

Библиографический список:

1. Гончаров Ю.И., Лесовик В.С. Минералогия и петрография сырья для производства строительных материалов и технической керамики. – Белгород: Изд-во БелГТАСМ, 2001. – 181с.
2. Лопатников М.И. Минерально-сырьевая база керамической промышленности России. // «Строительные материалы», 2004, № 2, С.26-28.
3. Тотурбиев А.Б. Жаростойкое композиционное вяжущее на полисиликатах натрия // Бетон и железобетон. № 3. 2012.С.5-8
4. Тотурбиев А.Б. Исследования клеящей способности композиционного связующего на полисиликатах натрия / Промышленное и гражданское строительство, №3. 2012.С.59-61
5. Черкашин В.И., Тотурбиев Б.Д Глинистые сланцы - эффективное местное минеральное сырье для производства вяжущих. Труды Института геологии ДагНЦ РАН «Региональная геология и нефтегазоносность Кавказа», Научно-практическая конференция. Махачкала. 2012, С 47-51.

References:

1. Goncharov, Y. I., Lesovik V. S. the Mineralogy and petrography of raw materials for production of construction materials and technical ceramics. – Belgorod: Publishing,houseBelgram,2001.–181p.
2. Lopatnikov M. I. Mineral resources base in the Russian ceramics industry. "Building,materials",2004,№2,Pp.26-28.
3. Toturbiev A. B. heat-Resistant composite binder on the polysilicates of sodium Concrete and reinforced concrete. No. 3. 2012.With.5-8
4. Toturbiev A. B. a study of bonding strength of composite binder on the polysilicates of sodium Industrial and civil engineering, No. 3. 2012.With.59-61
5. Cherkashin V. I., Toturbiev B. D shales - effective local mineral raw materials for the production of binders. Proceedings of Institute of Geology of RAS Danz "Regional Geology and petroleum potential of the Caucasus", Scientific-practical conference. Makhachkala. 2012, 47-51.