СТРОИТЕЛЬСТВО И АРХИТЕКТУРА

УДК 666.974.2

Акаев Н.К., Гасанов И.А., Мантуров З.А.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ПЕНО-СИЛИКАТ-НАТРИЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДЕГИДРАТИРОВАННЫХ СЛАНЦЕВЫХ ГЛИН

Akaev N.K., Gasanov I.A., Manturov Z.A.

RESEARCH OF PROCESSES OF FORMATION OF STRUCTURE AND THE PENO-SILIKAT-NATRIEVYH MAIN PROPERTIES OF COMPOSITIONS WITH USE OF THE DEHYDRATED SLATE CLAYS

Аннотация. Приведены результаты теоретических и экспериментальных исследований для выявления возможности получения пеносиликат-натриевых композиций с использованием в качестве жаростойкого компонента местные дегидратированные глины. С этой целью изучено влияние модуля и дисперсности силикат-глыбы, а также температуры нагрева смеси на растворимость. Приведены результаты исследования влияния температуры тепловой обработки и содержания безводного силиката натрия на усадочные процессы пенокомпозиции с добавкой и без добавки мелкого пористого заполнителя.

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

Abstract. Results of theoretical and pilot studies for identification of a possibility of receiving penosilikat-sodium compositions with use as a heat-resistant component the local dehydrated clays are given. Influence of the module and dispersion silicate block, and also temperatures of heating of mix on solubility is for this purpose studied.

Results of research of influence of temperature of thermal treatment and content of waterless silicate of sodium on shrinkable processes of a penokompozition with an additive and without additive of small porous filler are given.

Key words: waterless silicate of sodium, silicate block, chamotte-silicate-sodium composite knitting

Введение. Основной задачей технологии получения обжиговых теплоизоляционных материалов высокопористого строения является изготовление изделий с возможно более высокой пористостью при требуемой механической прочности [1, 2]. В настоящее время это достигается путем введения выгорающих добавок и пористых заполнителей, газообразованием и пенообразованием.

При этом, окончательное закрепление высокопористой структуры и придание прочности изделиям в большинстве случаев производится в процессе высокотемпературного обжига. Целесообразность использования того или иного способа получения теплоизоляционных материалов определяется видом сырья, технологичностью, требованиями к готовым изделиям и т. п.

Большое практическое значение, как показывает анализ современного состояния производства теплоизоляционных материалов [1–4, 5, 8], имеет пеновый способ, который позволяет получать изделия с низкой средней плотностью и удовлетворительной прочностью. Он основан на введении в смесь пенообразователя или на смешении этой смеси с заранее приготовленной пеной. Вместе с тем, он имеет и ряд серьезных недостатков.

Так, применение способа пенообразования для обжиговых теплоизоляционных материалов, сопряжено с необходимостью тонкого измельчения исходных материалов с целью предотвращения разрушения пены. При этом, чем ниже плотность исходного материала, тем выше должна быть его дисперсность. Кроме того, для обеспечения устойчивой во времени пеномассы и получения из нее изделий требуется введение большого количества воды, что крайне отрицательно сказывается на сушильных свойствах сырца. Процесс сушки, при этом, характеризуется мягким режимом, большой продолжительностью (иногда более 5 суток), а также значительными неравномерными усадочными деформациями, приводящие к короблению сырца и требующие обрезки и шлифовки изделий после его обжига.

Указанные негативные факторы предопределяют высокую энергоемкость технологического процесса, образование большого количества отходов (иногда до 50%), большую продолжительность производственного цикла и его высокую трудоемкость. Поэтому обжиговые теплоизоляционные изделия, полученные способом пенообразования, характеризуются высокой себестоимостью.

Постановка задачи. Как показали наши исследования [3– 6], перечисленные недостатки пенового способа получения высокопористых теплоизоляционных материалов можно исключить при использовании для их изготовления силикат-натриевых композиционных вяжущих. Это связано с основными принципами, заложенными при синтезе этих вяжущих:

1. Основными компонентами силикат-натриевого композиционного вяжущего (СНКВ) являются жаростойкие минеральные наполнители, совместно молотые с безводным силикатом натрия (БСН), что способствует предотвращению разрушения пены;

2. Придание вяжущих свойств композиции из БСН и последующее ее упрочнение осуществляется в процессе низкотемпературной обработки при температуре 90-180°C в течение нескольких часов в зависимости от размера изделий. Следовательно, отпадает необходимость длительной сушки (в течение нескольких суток) и обжига при высоких температурах, характерного для обжиговых изделий, что, в свою очередь, снизит энергоемкость технологического процесса при получении теплоизоляционных материалов из СНКВ путем пенообразования.

Методы исследования. Формирование структуры жаростойких материалов на основе безводных СНКВ – сложный физико-химический процесс, определяемый в основном физическим взаимодействием и химическими реакциями между БСН и жаростойкими наполнителями [3–6]. Вяжущие свойства этих композиций проявляются, главным образом, вследствие приобретения БСН адгезионных свойств, определяющих клеящую способность этого компонента, и когезионной прочности клеевых контактов, прочность и долговечность которых, в свою очередь зависят от условий их образования. При этом, растворение БСН непосредственно в самой композиции – основной наиболее важный процесс от полноты завершения которого зависит дальнейшее структурообразование вяжущего и материалов на его основе.

Известно [3–6], что основными факторами, влияющими на растворение БСН, следовательно, клеящую способность являются его кремнеземистый модуль, дисперсность, количество воды, температура и продолжительность растворения, а также равномерное его распределение в композиционном вяжущем и получаемом из этого вяжущего теплоизоляционном материале.

Поэтому изучение влияния этих факторов на процесс растворения БСН непосредственно в самой композиции при наличии в его составе пенообразователя является одной из задач, решение которой будет способствовать получению высокопористой структуры теплоизоляционного материала с заданными свойствами.

Растворимостью БСН [3], следовательно, его клеящей способностью, можно управлять путем изменения дисперсности его частиц, соотношения компонентов, температурных условий и т.д.

Поэтому, предметом наших исследований является изучение растворимости БСН в условиях, идентичных технологии приготовления пеношамот-силикат-натриевых композиций вяжущего (ПШСНК), а также его температурной обработки, необходимой для растворения БСН и закрепления клеевых контактов между компонентами теплоизоляционного материала на основе этих композиций.

Следует отметить, что, для сравнения, растворимость БСН изучали не только в пенокомпозиции, а также в идентичных условиях вне композиции без пенообразователя.

В качестве основного связующего компонента нами использовалась молотая силикат-глыба (ГОСТ 13079-81) с силикатным модулем 2,6-3,0.

Тонкомолотым жаростойким компонентом являлась дегидратированная (при температуре 900°C) сланцевая глина, химический состав, которого, % по массе: Al_2O_3 – 27,22; SiO_2 – 66,44; Fe_2O_3 – 2,52; TiO_2 – 0,89; примеси – 2,41.

В качестве пенообразователя в работе использовался ПО «Пеностром» (ТУ №2481-001-22299560-99), так как в результате предварительных исследований нами выявлено, что технические характеристики пенообразователя, в частности, $pH = 7,5 - 10$, хорошо подходят для решения поставленной задачи.

СНКВ готовили из указанной дегидратированной сланцевой глины и БСН (состав 80:20, в % по массе) путем совместного помола в шаровой мельнице до

удельной поверхности $2500 \text{ см}^2/\text{г}$, в дальнейшем – шамот-силикат-натриевое композиционное вяжущее (ШСНКВ). Затем из этого композиционного вяжущего готовили раствор сметанообразной консистенции, соответствующей распылу по вискозиметру Суттарда – 90-100 мм. Далее, в приготовленный раствор вводили пену, полученную из указанного выше пенообразователя. Средняя плотность пены находилась в пределах $55\text{-}60 \text{ кг}/\text{м}^3$.

Приготовленная таким образом смесь ШСНКВ подвергалась предварительному изучению влияния кремнеземистого модуля и дисперсности БСН, а также температуры на время растворения БСН.

Вначале было изучено влияние кремнеземистого модуля на растворимость БСН в пенокомпозиции, результаты которого, приведены на рис. 1.

Откуда следует, что с увеличением кремнеземистого модуля с 2,6 до 3,0 время растворения БСН как в композиции, так и вне ее увеличивается около трех раз. Причем, наиболее интенсивное растворение БСН происходит в пено-шамот-силикат-натриевой композиции (ПШСНК), так как при равномерном распределении частиц БСН в ее объеме, последние находятся в растворе пенообразователя с повышенной концентрацией водородных ионов ($\text{pH} = 7,5 - 10$).

Рисунок 1 - Влияние кремнеземистого модуля на растворимость БСН

В дальнейших исследованиях при изучении растворимости БСН, была использована силикат-глыба с кремнеземистым модулем 2,8, как наиболее распространенный при изготовлении жаростойких бетонов. На рис. 2 приведены результаты определения растворимости БСН в зависимости от дисперсности его частиц. Сопоставление их с результатами исследований других авторов [7] показывает, что с увеличением удельной поверхности БСН, впрочем, как и

многих других веществ, ее растворимость повышается. Как и в предыдущем опыте, этот процесс наиболее интенсивно, в зависимости от дисперсности БСН, происходит в пеношамот-силикат-натриевой композиции. При этом время растворения БСН в композиции по сравнению с растворением его вне композиции сокращается почти в 1,5 раза.

Результаты эксперимента и их обсуждение. Нами проводились также исследования по изучению влияния температуры на растворимость БСН непосредственно в ПШСНК в интервале температур 20-100°C. Для этого, нами были созданы идентичные условия экспериментов по времени растворения, количеству пенообразователя и консистенции смеси.

Рисунок 2 - Влияние дисперсности БСН с модулем 2.8 на его растворимость

Анализ результатов этих исследований, приведенные на рис. 3, показывают, что с повышением температуры от 20 до 80-90°C его растворимость увеличивается и достигает 97-99%, а при температуре 100°C уменьшается до 89%, что обусловлено нехваткой воды для растворения тонкоизмельченного БСН ($S_y = 2500 \text{ см}^2/\text{г}$), за счет интенсивного испарения ее при этой температуре. Поэтому при дальнейшем изучении растворимости БСН в максимально приближенных к реальным условиям получения сырца из смеси ПШСНК, за оптимальную температуру растворения было принято 80-90°C.

Рисунок 3 - Влияние температуры на растворимость БСН с модулем 2,8 в пенокомпозиции

В дальнейших исследованиях при изучении влияния температуры тепловой обработки и содержания БСН на усадку ПШСНК параллельно проводились две серии опытов: первая с добавлением в смесь 10% по массе пористого перлитового песка, а вторая без этой добавки (см. рис. 4–5).

Для проведения дальнейших опытов образцы, отформованные в металлических формах путем заливки ПШСНК без использования вибрации, помещали для тепловой обработки в лабораторный сушильный шкаф и сушили по режиму: подъем температуры от 20 до 90°C – 2 часа, с выдержкой при этой температуре – 3 часа; далее подъем температуры до 180°C – 2 часа и выдержка при этой температуре – 3 часа. Затем шкаф отключали и образцы охлаждались до комнатной температуры. При таком режиме тепловой обработки происходит наиболее интенсивное растворение БСН при температуре 90-95°C, а дальнейший подъем температуры до 180°C обеспечивает его обезвоживание.

В процессе тепловой обработки, через каждые 20°C определяли усадку ПШСНК, результаты которых приведены на рис. 4. С повышением температуры усадочные деформации значительно увеличиваются (8%) вплоть до 90°C, затем в интервале температур 90-100°C усадка стабилизируется, а при дальнейшем подъеме температуры до 180°C отмечается некоторый прирост объема образца из ПШСНК (1–3%).

Значительный рост усадки образцов до 90°C объясняется тем, что каркас из твердых компонентов (тонкомолотые шамот и БСН), обеспечивающий устойчивость ПШСНКВ путем покрытия поверхности пузырьков пены определенным слоем твердых компонентов, в процессе тепловой обработки претерпевает изменения, связанные с интенсивным растворением тонкомолотых частиц БСН, которая сопровождается существенным увеличением усадочных деформаций.

Рост объема образцов ПШСНК при 120-180°C объясняется его вспучиванием за счет обезвоживания (образованного при температуре 80-90°C водного раствора БСН), а вязкость ПШСНК оказывается достаточно высоким для прорыва паров воды, образованных при интенсивном обезвоживании.

Рисунок 4 - Влияние тепловой обработки на усадочные деформации пеношамот-силикат-натриевой композиции

Одним из определяющих факторов создания высокопористой структуры жаростойкого теплоизоляционного материала разрабатываемого на основе ПШСНК является предельное содержание БСН в композиции. Повышение содержания БСН в композиции нежелательно из-за большого количества щелочи, которая при этом образуется, так как это существенно снижает рабочую температуру жаростойкого теплоизоляционного материала, полученного на основе ПШСНК.

Поэтому дальнейшие наши исследования были направлены на изучение влияния содержания БСН на усадочные процессы, определяющие высокопористую структуру теплоизоляционных материалов, разрабатываемых на основе ПШСНК, результаты которых приведены на рис. 5.

Результаты проведенного исследования показывают, что с повышением содержания БСН усадочные деформации растут за счет обводнения в процессе тепловой обработки тонко измельченных частиц БСН. При этом ПШСНК уплотняется, следовательно, повышается плотность и прочность материала.

Эти исследования подтверждают необходимость создания каркаса из твердых компонентов, менее подверженного усадочным деформациям при сушке. Усадочные деформации, в основном, возникают из-за растворения тонко измельченного силиката натрия, выполняющего роль каркаса совместно с тонкомолотым шамотом, которые на первом этапе обеспечивали устойчивость пеномассы.

Рисунок 5 - Влияние содержания БСН на усадку пеношамот-силикат-натриевой композиции

Следует отметить, что клеящая способность силиката натрия в 3-5 раз выше, чем у традиционных вяжущих веществ, связка из БСН характеризуется высокой плотностью, что предопределяет повышенную прочность межпоровых перегородок в высокопористой структуре ПШСНК. Кроме того, использование в качестве связки сухого зернистого БСН позволяет добиться высокой степени его гомогенизации в смеси, открывает возможность значительного снижения БСН – легкоплавкого составляющего в массе.

Вывод. Резюмируя теоретические положения и проведенные экспериментальные исследования для изучения возможности получения безобжигового теплоизоляционного материала на основе ПШСНК можно отметить следующее. Основными факторами влияющими на растворение БСН, следовательно, на вяжущие свойства ПШСНК являются: кремнеземистый модуль, дисперсность и равномерное распределение БСН, температура нагрева и др. Добавка в ПШСНК до 10% пористого мелкого заполнителя (перлита) существенно снижает усадочные процессы и создает благоприятные условия для формирования структуры теплоизоляционного материала на основе этих композиций. Для снижения усадочных деформаций и связанных с ним деструктивных процессов необходимо произвести предварительный разогрев (при 90°C) силикат-натриевой смеси до введения пены для получения высоковязкой устойчивой структуры ПШСНК. Водный раствор БСН (жидкое стекло), образованный в силикат-натриевой смеси в процессе предварительного разогрева повысит в целом вязкость ПШСНК, следовательно, устойчивость поровой структуры смеси (после введения пены) до последующего упрочнения ее обезвоживанием при подъеме температуры до 180°C (сушка изделий).

Таким образом, проведенные исследования подтверждают возможность получения на основе ПШСНК безобжиговых жаростойких теплоизоляционных материалов.

Библиографический список:

1. Огнеупоры: материалы, изделия, свойства и применение: Каталог-справочник. В 2-х книгах. Книга 1 /под ред. И. Д. Кашеева. – М: Теплоэнергетик, 2003.– 336 с.

2. Огнеупоры: материалы, изделия, свойства и применение: Каталог-справочник: В 2-х книгах. Книга 2 / Под ред. И. Д. Кашеева. – М.: Теплоэнергетик, 2003. – 320 с.
3. Тотурбиев Б.Д. Строительные материалы на основе силикат-натриевых композиций. М.: Стройиздат, 1988. 208 с.
4. Тотурбиев Б.Д., Печеный Б.Г., Мантуров З.А., Тотурбиев А.Б. Теплоизоляционный пенобетон неавтоклавногo твердения на бесцементном композиционном вяжущем.- Махачкала: ДНЦ РАН, 2006.- 154 с.
5. Тотурбиев Б.Д., Зайналов Ш.М., Мантуров З.А., Тотурбиев А.Б. Модифицированный безобжиговый пеношамотный жаростойкий теплоизоляционный материал.- Изв. высших учебных заведений. Северо-кавказский регион. Технические науки, 2006. Приложение 3.
6. Мантуров З.А. Карборунд-шамот-силикат-натриевое композиционное вяжущее как основа для получения безобжиговых жаростойких теплоизоляционных материалов//Вестник Дагестанского государственного технического университета. Технические науки, №23.-Махачкала, 2011. С.117-126.
7. Корнеев В.И., Данилов В.В. Растворимое и жидкое стекло. СПб.: Стройиздат, 1996. 216с.
8. Тарасова А.П. Жаростойкие бетоны на жидком стекле и бетоны на их основе. М.: Стройиздат, 1982. 130 с.

References:

1. Refractories: materials, properties and applications: a reference Catalog. In 2 books. Book 1, edited by I. D. Kashcheev. – M: Power Engineering, 2003.– 336p.
2. Refractories: materials, properties and applications: Catalogue-reference book: In 2 books. Book 2 , edited by I. D. Kashcheev. – M.: Power Engineering, 2003. – 320 p.
3. Toturbiev B. D. Construction materials based on silicate-sodium compositions. M.: Stroyizdat, 1988.-208 p.
4. Toturbiev B. D., B. G. Pecheny, Manturov Z. A., Toturbiev A. B. thermal Insulation foam concrete of non-autoclave hardening on cementless composite binder.- Makhachkala: Dagestan scientific center RAS, 2006.-154p.
5. Toturbiev B. D., Zeynalov S. M., Manturov Z. A., Toturbiev A. B. chemically Modified peasantry heat-resistant insulating material.- Izv. institutions of higher education. The North Caucasus region. Engineering science, 2006. Appendix 3.
6. Manturov Z. A. Carborundum-grog-silicate-sodium composite knitting-binders as the basis for obtaining a non-fired heat resistant insulation materials, Herald of the Dagestan state technical University. Technical sciences, No.23.-Makhachkala, 2011. pp.117-126.
7. Korneev V.I., Danilov V.V. Soluble and liquid glass. SPb.: Stroyizdat, 1996. - 216p.
8. A.P. Tarasova, Heat-Resistant concretes on the liquid glass and concretes produced on their basis. M.: Stroyizdat, 1982 - 130p.