

## Строительные материалы на основе наполненных жидкостекольных композиций и область их применения

С.А. Белых<sup>а</sup>, Т.А. Лебедева<sup>б</sup>, А.М. Даминова<sup>с</sup>

Братский государственный университет, ул. Макаренко, 40, Братск, Россия

<sup>а</sup>smit1@brstu.ru, <sup>б</sup>lebedewa@pochta.ru, <sup>с</sup>daminova\_work@mail.ru

Статья поступила 28.07.2017, принята 30.07.2017

*В статье приведены результаты исследований по получению теплоизоляционных, теплоизоляционно-конструкционных и жаростойких строительных материалов на основе наполненных жидкостекольных композиций с использованием малоэнергоёмких технологий вспенивания. В качестве сырьевой базы рассматриваются местные материалы техногенного происхождения, в частности микрокремнезем — ультрадисперсный отход Братского завода ферросплавов. Микрокремнезем применяется как для получения жидкого стекла, так и в качестве наполнителя пеностекольных композиций, что говорит о высокой утилизационной ёмкости получаемого материала. Жидкое стекло из микрокремнезема обладает широким диапазоном характеристик, что обуславливает возможность управления свойствами получаемого материала. В работе установлены закономерности структурообразования, обеспечивающие прочностные, теплоизоляционные и жаростойкие характеристики строительного материала. Изучены технологические режимы. Отмечены преимущества технологических решений, обеспечивающих стабильность технических характеристик материалов, что актуально при использовании технологий вспенивания. Установлена взаимосвязь между свойствами материалов и жидкого стекла, которая положена в основу матрицы применимости, т. е. возможность использования жидкого стекла с различными свойствами позволяет получать строительные материалы с широким диапазоном свойств. Данные рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии позволили обосновать результаты экспериментов и изучить глубокие структурные изменения в образцах на основе наполненных пеностекольных композиций, а также сделать вывод о процессах растворения  $\text{SiO}_2$  с поверхности наполнителя с выделением кремнегеля, что способствует синтезу новообразований, обеспечивающих комплекс свойств материала, и доказывает возможность формирования установленных фаз.*

**Ключевые слова:** энергоэффективные строительные материалы; многотоннажный отход, микрокремнезем; ресурсо- и энергосберегающие технологии; пеностекольные композиции; тонкодисперсный наполнитель.

## Construction materials based on filled liquid-glass compositions and the field of their application

S.A. Belykh<sup>а</sup>, T.A. Lebedeva<sup>б</sup>, A.M. Daminova<sup>с</sup>

Bratsk State University; 40, Makarenko St., Bratsk, Russia

<sup>а</sup>smit1@brstu.ru, <sup>б</sup>lebedewa@pochta.ru, <sup>с</sup>daminova\_work@mail.ru

Received 28.07.2017, accepted 30.07.2017

*The article represents the results of research on the production of thermal insulation, insulation-structural and heat-resistant construction materials on the basis of filled liquid-glass compositions. To obtain the materials, low-energy-intensive foaming technologies have been used. As a raw material base, local materials of technogenic origin are considered, in particular microsilica - ultrafine dispersion of the Bratsk Ferroalloys Plant. In this case, microsilica is used both for the production of liquid glass and as a filler for foam glass compositions, which indicates a high utilization capacity of the material obtained. Liquid glass from microsilica has a wide range of characteristics, which makes it possible to control the properties of the resulting material. In the work patterns of structure formation are established, which ensure the strength, heat-insulating and heat-resistant characteristics of the building material. Technological regimes have been studied. Advantages of technological solutions ensuring the stability of technical characteristics of materials are noted, which is important when using foaming technologies. A relationship between the properties of materials and liquid glass is established, which is the basis for the matrix of applicability, that is, the possibility of using a liquid glass with different properties makes it possible to obtain building materials with a wide range of properties. The results of the experiments are substantiated by X-ray-phase analysis and IR spectroscopy. Through these methods, deep structural changes in samples based on filled foam glass compositions have been studied. These data made it possible to draw a conclusion about the processes of dissolution of  $\text{SiO}_2$  from the filler surface with the release of silica gel, which promotes the synthesis of neoplasms providing a complex of material properties and proves the possibility of formation of established phases.*

**Keywords:** energy efficient building materials; large-tonnage waste; microsilica; resource and energy saving technologies; foamed glass composite; finely-disperse filler.

### Введение

Внедрение ресурсосберегающих технологий является актуальным направлением развития промышленности строительных материалов. В различных регионах

страны ресурсосбережению способствует вовлечение в производство отходов и побочных продуктов промышленности [1–4]. При этом наиболее эффективными в плане ресурсосбережения являются сырьевые матери-

лы техногенного происхождения высокой степени технологической готовности.

Учеными Братского госуниверситета доказана возможность использования малоэнергоёмкого жидкого стекла из микрокремнезема в качестве вяжущего для омоноличивания различных наполнителей, что позволяет получать строительные материалы с широким диапазоном свойств [5–13]. Путем наполнения жидкого стекла возможно получение теплоизоляционных и конструкционно-теплоизоляционных материалов для ограждающих конструкций, внутренних стен и перегородок в малоэтажном строительстве, защиты древесины от возгорания, а также в качестве жаростойкой теплоизоляции промышленного оборудования [8, 14, 15].

Целью настоящих исследований является изучение закономерностей структурообразования, определяющих в дальнейшем эксплуатационные свойства и назначение материалов на основе наполненных жидкостекляных композиций.

Разнообразие свойств материала во многом зависит от свойств жидкого стекла и его влияния на процесс структурообразования материала.

Основным сырьевым компонентом для получения предлагаемых материалов является микрокремнезем — многотоннажный ультрадисперсный отход завода ферросплавов. Высокая дисперсность и, как следствие, активность микрокремнезема позволяют использовать его и в качестве наполнителя. Химический состав микрокремнезема представлен преимущественно двуокисью кремния  $\text{SiO}_2$  [12].

**Эксперимент.** Для получения теплоизоляционных ячеистых бетонов использовали технологию вспенивания [4; 8]. Путем наполнения пеностекляных композиций получены образцы бетонов с развитой поровой структурой. Средняя плотность образцов составляет 300–650  $\text{кг}/\text{м}^3$  (рис. 1). Для этих целей опробован ряд пенообразователей — «Морпен», ПО-6, окись амина, СМС «Тайга».

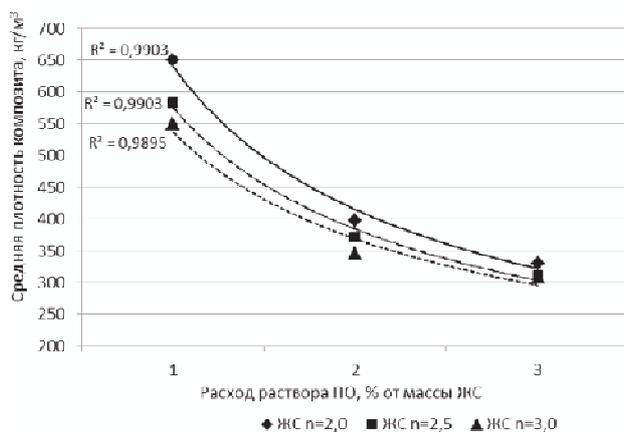


Рис. 1. Влияние расхода пенообразователя на среднюю плотность композиции

Для отверждения жидкостекляных композиций опробованы различные материалы. Кремнефтористый натрий ( $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ) — технический порошкообразный продукт с содержанием чистого вещества 90–95 %, общеизвестен как отвердитель жидкого стекла. Наряду с

этим, также как отвердитель, использована смесь сырьевого шлама и пыли газоочистки (ГО), представляющая собой просыпь шихты для выплавки алюминия.

Исследованиями в области строительного материаловедения установлено, что наполнение полимеров тонкодисперсными наполнителями способствует повышению их механических характеристик [7, 8, 13]. Микрокремнезем оказывает упрочняющее действие при введении в качестве наполнителя в жидкое стекло, которое является неорганическим полимером. Это действие зависит от вяжущих свойств жидкого стекла. За показатель вяжущих свойств приняли прочность затвердевших образцов. Результаты исследований по изучению вяжущих свойств жидкого стекла из микрокремнезема представлены на рис. 2.

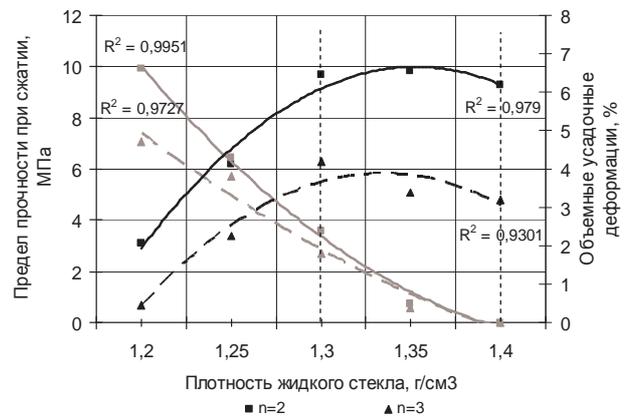


Рис. 2. Влияние силикатного модуля ( $n = 2; 3$ ) и плотности жидкого стекла на прочность при сжатии образцов на основе наполненного жидкого стекла (при оптимальной степени наполнения, лимитируемой формуемостью).

Предел прочности при сжатии: —, — — — — ;  
деформации усадки: —, — — — —

Отмечено, что лучшие вяжущие свойства присущи жидкому стеклу с силикатным модулем 2, однако с точки зрения объемных усадочных деформаций у получаемых бетонов предпочтительнее жидкое стекло с силикатным модулем 3.

Для формирования жаростойких свойств содержание жидкого стекла в бетоне должно быть сведено к минимуму, однако это возможно лишь при высоком уровне его вяжущих свойств, обеспечивающем требуемые прочностные характеристики. Другая задача — повышение температуры плавления жидкостекляной связки.

Указанные задачи решаются комплексно: путем снижения щелочности жидкого стекла; повышая силикатный модуль; применяя полисиликаты и золи кремнезема. Результаты исследования жаростойких свойств жидкостекляной связки представлены в табл. 1.

Данные таблицы свидетельствуют, что с увеличением силикатного модуля жидкого стекла остаточная прочность после нагрева до 800 °С возрастает, что согласуется с теоретическими сведениями. Но при этом установлено, что увеличение модуля отрицательно сказывается на вяжущих свойствах жидкого стекла.

Влияние свойств жидкого стекла и вида отвердителя на остаточную прочность образцов после нагревания до 800 °С

Вид отвердителя	Предел прочности при сжатии высушенных до постоянной массы образцов, МПа (над чертой); остаточная прочность после нагревания до 800 °С, МПа (под чертой); относительная остаточная прочность, % (рядом с дробью), при использовании жидкого стекла с силикатным модулем:									
	2,0		2,5		3,0		3,5		4,0	
Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	$\frac{10,1}{4,95}$	49,1	$\frac{9,4}{5,33}$	56,8	$\frac{7,63}{4,56}$	59,8	$\frac{6,26}{3,92}$	62,6	$\frac{4,5}{2,88}$	64,1
Смесь шлама и пыли ГО	$\frac{9,3}{5,07}$	54,5	$\frac{8,5}{5,47}$	64,4	$\frac{6,31}{5,11}$	73,1	$\frac{6,15}{4,50}$	73,2	$\frac{4,2}{3,16}$	75,3

Таким образом, и с точки зрения вяжущих свойств, и с точки зрения температуры плавления целесообразно использовать жидкое стекло со следующим интервалом свойств: силикатный модуль — 2,5–3,5; плотность — 1,3–1,4 г/см<sup>3</sup> (рис. 3).

Кроме того, установлено, что наиболее эффективным комплексным наполнителем является состав, включающий микрокремнезем, а также смесь шлама и пыли газоочистки. Следует отметить, что смесь шлама и пыли газоочистки обладает комплексным действием, т. е. выполняет функцию отвердителя и жаростойкой добавки. Это связано с наличием в составе смеси фтористых и щелочных компонентов (что обуславливает действие отвердителя), а также алюминатного компонента, способствующего синтезу жаростойких новообразований.

Для обоснования полученных данных использованы методы рентгеноструктурного анализа (РСА). Рентгенограммы образцов, снятые при угле 2 $\theta$ , представлены на рис. 4.

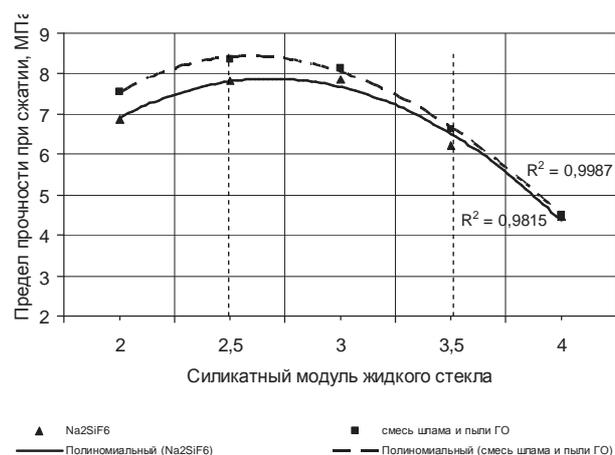


Рис. 3. Остаточная прочность после нагрева до 800 °С образцов на основе наполненного модифицированного жидкого стекла

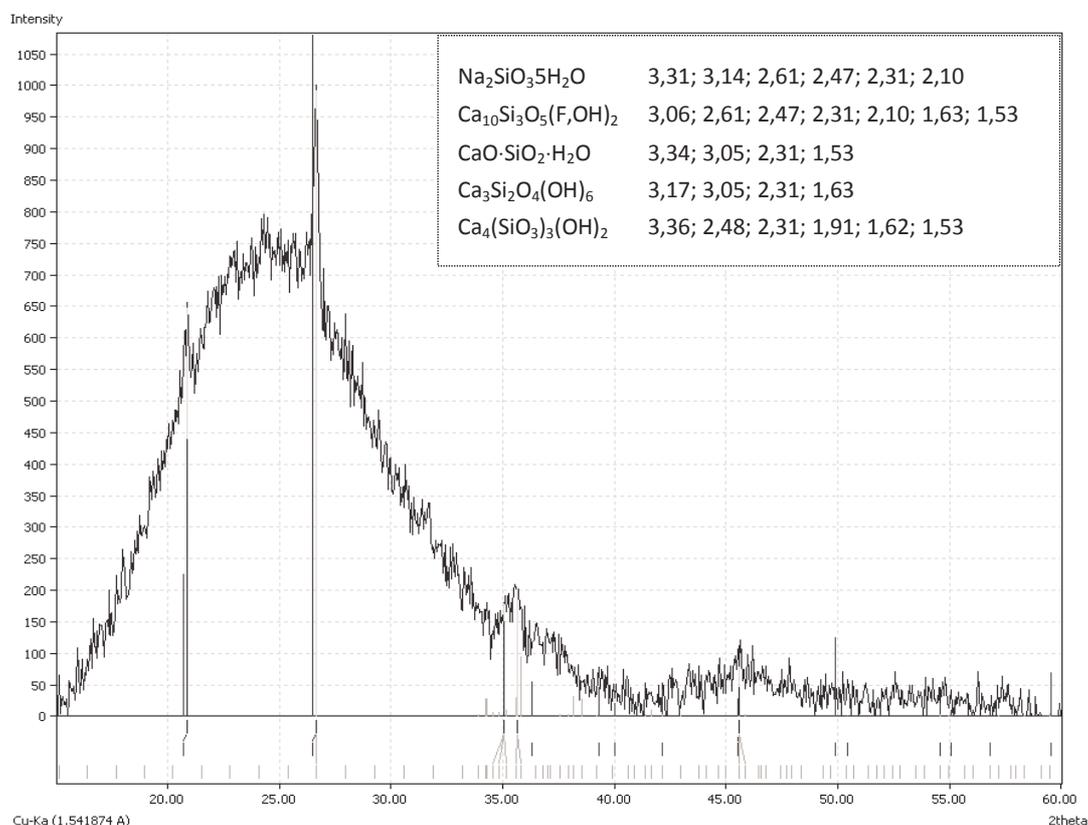


Рис. 4. Рентгенограммы высушенных до постоянной массы образцов на основе наполненного жидкого стекла из микрокремнезема с силикатным модулем 2

В результате идентификации межплоскостных расстояний среди продуктов твердения можно предположить низкоосновные гидросиликаты кальция, фторгидросиликаты, гидросиликаты натрия. При сравнении рентгенограмм образцов на основе жидкого стекла с различными свойствами отмечено, что дифракционные максимумы имеют большую интенсивность на рентгенограммах образцов на основе жидкого стекла с силикатным модулем 2. Это, очевидно, связано с более интенсивными процессами образования кристаллической фазы, обуславливающей более высокие механические характеристики композитов на основе жидкого стекла с силикатным модулем 2.

Данные рентгенофазового анализа сопоставили с данными ИК-спектроскопии. При рассмотрении ИК-спектров образцов и исходных компонентов (микрокремнезема и жидкого стекла) отмечены полосы поглощения в области  $700\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ , характерные для спектров силикатов с Si–O связями. На спектрах образцов (рис. 5) наблюдается смещение полос поглощения в сторону больших волновых чисел с увеличением их интенсивности. Полосы поглощения в области  $1060\text{--}1070\text{ см}^{-1}$  свидетельствуют о наличии различно сгруппированных между собой кремнекислородных тетраэдров с высокой степенью полимеризации.

Эти данные позволяют судить о процессах растворения  $\text{SiO}_2$  с поверхности наполнителя с выделением кремнегеля за счет нейтрализации щелочи жидкого стекла и увеличения количества связей Si–O–Si, что способствует появлению новообразований, таких как

гидросиликаты кальция, фторгидросиликаты, гидросиликаты натрия как результат коллоидно-химических процессов.

С целью изучения глубоких структурных изменений в образцах на основе наполненных жидкостекольных композиций в результате высокотемпературных воздействий также использованы методы PCA (рис. 6).

В результате идентификации межплоскостных расстояний на рентгенограммах образцов, подвергнутых температурному воздействию  $1300\text{ °C}$ , можно предварительно предположить наличие фаз кристобалита, тридимита и муллита, обеспечивающих класс жаростойких свойств материала не менее И13.

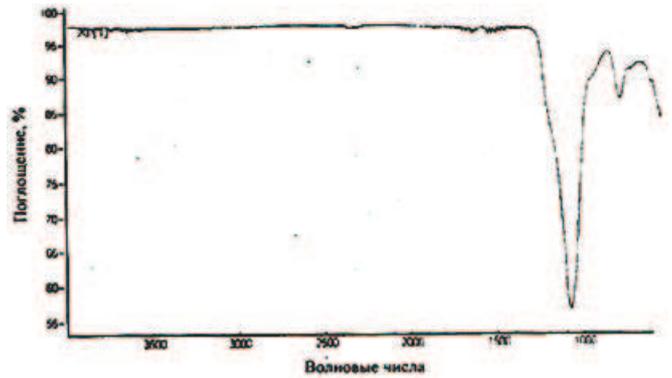


Рис. 5. ИК-спектры высушенных до постоянной массы образцов материалов на основе наполненных пеностекольных композиций

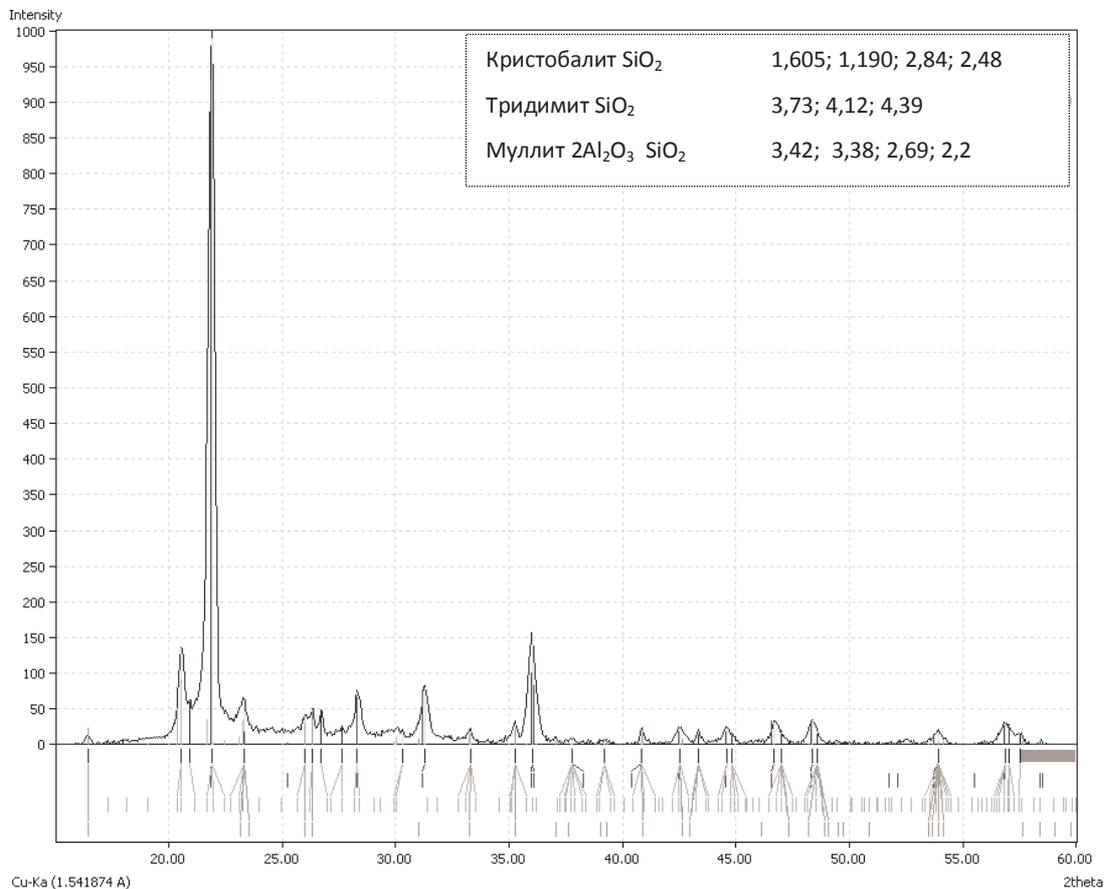


Рис. 6. Рентгенограммы образцов на основе наполненного жидкого стекла из микрокремнезема после воздействия температуры  $1300\text{ °C}$

Таким образом, возможность использования жидкого стекла с различными свойствами (табл. 2) для получения жидкостекольной композиции и в качестве вяжущего для омоноличивания тонкодисперсного наполнителя позволяет получать строительные материалы с широким диапазоном свойств:

- 1) марка по средней плотности:
  - для плит теплоизоляционных — D300–D500;
  - для блоков стеновых мелких — D600–D700;
- 2) класс по прочности на сжатие:

- для плит теплоизоляционных — до В 1,0;
  - для блоков стеновых мелких — В 2–2,5;
- 3) коэффициент теплопроводности в сухом состоянии при температуре  $25 \pm 5$  °С ( $298 \pm 5$  К),  $Bm/(MK)$ :
    - для плит теплоизоляционных — 0,08–0,12;
    - для блоков стеновых мелких — 0,13–0,15;
  - 4) класс по предельно допустимой температуре применения:
    - для блоков жаростойких — И3–И13.

Таблица 2

*Рекомендации по определению характеристик состава  
в зависимости от назначения материала*

Назначение материала			Расход добавки (в числителе) и пенообразователя (в знаменателе), % от массы жидкого стекла при его свойствах			
			n = 2 ρ = 1,4 г/см <sup>3</sup>	n = 2,5 ρ = 1,35 г/см <sup>3</sup>	n = 3 ρ = 1,3 г/см <sup>3</sup>	n = 3,5 ρ = 1,3 г/см <sup>3</sup>
Теплоизоляционный	D300	–	–	–	0/15	–
	D350	B0,5	–	–	–	–
	D400	B0,5	–	10/9	–	–
	D500	B0,75	–	10/6	–	–
Конструктивно-теплоизоляционный	D600	B1	–	–	–	–
		B2	10/5	–	–	–
	D700	B2	–	10/3	–	–
		B2,5	–	–	–	–
		B3,5	10/3	–	–	–
	D800	B3,5	–	10/0	–	–
	D900	B5	10/0	–	–	–
Жаростойкий	И3	–	–	10/5	–	
	И6	–	–	–	10/5	
	И9	–	–	–	10/0	
	И13	–	–	–	10/0	

Среди преимуществ материала можно отметить следующее. В процессе приготовления сырьевой смеси исключается разрушение пенной составляющей, что обеспечивает стабильные технические характеристики материалов. Кроме того, при получении жаростойкого теплоизоляционного материала не требуется его предварительная высокотемпературная обработка, а необходимые термомеханические свойства он приобретает на стадии эксплуатации.

Преимущество технологии заключается в ее экономичности за счет снижения затрат на материальные и энергоресурсы. Технология позволяет получать широкую номенклатуру строительных материалов на одной технологической линии, для организации которой требуется типовое оборудование.

### Заключение

В статье показана возможность получения строительных материалов на основе техногенного сырья высокой технологической готовности, что способствует экономии материальных и энергетических затрат при производстве строительных материалов многоцелевого применения. В основе технологии их получения — процессы наполнения жидкостекольных композиций. Установлено, что свойства материалов определяются вяжущими свойствами и жаростойкостью жидкостекольной связки. Требуемые структурные и механические показатели материалов обеспечиваются при использовании жидкого стекла из микрокремнезема с силикатным модулем 2–3,5 и плотностью 1,4–1,3 г/см<sup>3</sup>

соответственно. Полученные материалы имеют широкий диапазон свойств. Методами рентгенофазового анализа установлено, что требуемые свойства теплоизоляционных, конструкционно-теплоизоляционных и жаростойких теплоизоляционных материалов обусловлены синтезом новообразований, таких как низкоосновные гидросиликаты кальция и натрия, фторгидросиликаты, алюмосиликаты типа муллит.

### Литература

1. Копаница Н.О. Влияние комплексных модифицирующих добавок на свойства торфодревесных конструкционно-теплоизоляционных материалов / Н.О. Копаница // Вестн. Том. гос. архит.-строительного ун-та. 2011. № 3. С. 140-144.
2. Лукаш А.А., Лукутцова Н.П. Эффективные строительные материалы и изделия из техногенных отходов для жилищного строительства // Вестн. Поволж. гос. технол. ун-та. Сер. Материалы, конструкции, технологии. 2017. № 2. С. 26-37.
3. Кудяков А.И., Стешенко А.Б., Конушева В.В. Технико-экономическая эффективность производства модифицированного теплоизоляционного пенобетона // Инвестиции, строительство, недвижимост как материальный базис модернизации и инновационного развития экономики: материалы VII Междунар. науч.-практической конф. / ТГАСУ. Томск, 2017. Ч. 1. С. 368-372.
4. Стешенко А.Б., Кудяков А.И. Оптимизация технологических приемов приготовления пенобетонной смеси // Актуальные проблемы современности. 2016. № 2 (12). С. 197-203.
5. Кудяков А.И., Свергунова Н.А., Иванов М.Ю. Зернистый теплоизоляционный материал на основе модифицированной жидкостекольной композиции: моногр. Томск: Изд-во ТГАСУ, 2010. 204 с.
6. Глебов М.П., Белых С.А., Патраманская С.В. Сырьевая смесь для изготовления легкого заполнителя: пат. 2167115 Рос. Федерация. № 99103418/03; заявл. 23.02.99; опубл. 20.05.01, Бюл. № 14.
7. Кудяков А.И., Белых С.А., Лебедева Т.А. Стеновые теплоизоляционные материалы и изделия из наполненных пеностекольных композиций: моногр. Томск: Изд-во ТГАСУ, 2016. 192 с.
8. Белых С.А., Лебедева Т.А., Трофимова О.В. Малоэнергетическая технология получения жаростойкого материала на основе наполненного жидкого стекла // Перспективные материалы в строительстве и технике (ПМСТ-2014): материалы междунар. науч. конф. молодых ученых / ТГАСУ. Томск, 2014. С. 255-259.
9. Белых С.А., Кудяков А.И., Лебедева Т.А., Рыжкова Е.Д. Сырьевая смесь для изготовления пенобетона: пат. 2228314 Рос. Федерация. № 2002121695/03; заявл. 06.08.02; опубл. 10.05.04, Бюл. № 13.
10. Кудяков А.И., Белых С.А., Даминова А.М. Сухие растворные смеси с гранулированными органоминеральными воздухововлекающими добавками // Вестн. Том. гос. архит.-строит. ун-та. 2009. № 3. С. 101-110.
11. Пименова Л.Н., Кудяков А.И. Пенобетон, модифицированных силикагелем // Вестн. Том. гос. архит. - строительного ун-та. 2013. № 2 (39). С. 229-234.
12. Лебедева Т.А., Кудяков А.И., Белых С.А. Жидкостекольные ячеистые материалы // Строительные материалы. 2005. № 5. С. 60-63.
13. Карнаухова Ю.П., Кудяков А.И., Белых С.А., Лебедева Т.А., Зиновьев А.А. Способ получения ячеистых строительных материалов: пат. 2209803 Рос. Федерация. № 2002103455 /03; заявл. 06.02.02; опубл. 10.08.03, Бюл. № 22.

14. Белых С.А., Новоселова Ю.В., Новоселов Д.А., Кудяков А.И. Структурообразование жидкостекольных композиций для защиты древесины от возгорания // Системы Методы Технологии. 2017. № 3 (35). С. 80-86.

15. Лебедева Т.А., Белых С.А., Трофимова О.В., Лебедев Д.И. Влияние состава жидкостекольной связки на ее жаростойкие свойства // Труды Братского государственного университета. Сер. Естественные и инженерные науки – развитию регионов Сибири. 2011. Т. 2. С. 139-144.

### References

1. Kopanitsa N.O. Influence of complex modifiers on properties of peat-wooden constructive heat-insulation materials // Vestnik of Tomsk State University of Architecture and Building. 2011. № 3. P. 140-144.
2. Lukash A.A., Lukutsova N.P. Effective building materials from industrial waste for housing // Vestnik of Volga State University of Technology. Ser. Materials. Constructions. Technologies. 2017. № 2. P. 26-37.
3. Kudyakov A.I., Steshenko A.B., Konusheva V.V. Technical and economic production efficiency of a modified heat-insulating foam // Investitsii, stroitel'stvo, nedvizhimost' kak material'nyi bazis modernizatsii i innovatsionnogo razvitiya ekonomiki: materialy VII Mezhdunar. nauch.-prakticheskoi konf. / TGASU. Tomsk, 2017. Ch. 1. P. 368-372.
4. Steshenko A.B., Kudyakov A.I. Optimization of production technology of foam concrete mixture // Actual problems of modernity. 2016. № 2 (12). P. 197-203.
5. Kudyakov A.I., Svergunova N.A., Ivanov M.Yu. Granulated heat-retention material based on the modified liquid glass composition: monogr. Tomsk: Izd-vo TGASU, 2010. 204 p.
6. Glebov M.P., Belykh S.A., Patramanskaya S.V. Raw mix for preparing light-weight filler: pat. 2167115 Ros. Federatsiya. № 99103418/03; yayavl. 23.02.99; opubl. 20.05.01, Byul. № 14.
7. Kudyakov A.I., Belykh S.A., Lebedeva T.A. Wall heat-insulating materials and products from filled with foamed glass composite: monogr. Tomsk: Izd-vo TGASU, 2016. 192 p.
8. Belykh S.A., Lebedeva T.A., Trofimova O.V. An energy-saving technology of obtaining heat-resistant material based on liquid glass-filled // Perspektivnye materialy v stroitel'stve i tekhnike (PMST-2014): materialy mezhdunar. nauch. konf. molodykh uchenykh / TGASU. Tomsk, 2014. P. 255-259.
9. Belykh S.A., Kudyakov A.I., Lebedeva T.A., Ryzhkova E.D. Raw mixture for preparation of a foamed concrete: pat. 2228314 Ros. Federatsiya. № 2002121695/03; yayavl. 06.08.02; opubl. 10.05.04, Byul. № 13.
10. Kudyakov A.I., Belykh S.A., Damino A.M. Dry mortar mixtures with granulated organomineral air-entraining additives // Vestnik of Tomsk State University of Architecture and Building. 2009. № 3. P. 101-110.
11. Pimenova L.N., Kudyakov A.I. Foam concrete modified with silica gel // Vestnik of Tomsk State University of Architecture and Building. 2013. № 2 (39). P. 229-234.
12. Lebedeva T.A., Kudyakov A.I., Belykh S.A. Liquid glass cellular materials // Stroitel'nye Materialy. 2005. № 5. P. 60-63.
13. Karnaukhov Yu.P., Kudyakov A.I., Belykh S.A., Lebedeva T.A., Zinov'ev A.A. Method of manufacturing cellular building materials: pat. 2209803 Ros. Federatsiya. № 2002103455/03; yayavl. 06.02.02; opubl. 10.08.03, Byul. № 22.
14. Belykh S.A., Novoselova Yu.V., Novoselov D.A., Kudyakov A.I. Structure formation of liquid-glass compositions for wood protection against ignition // Systems Methods Technologies. 2017. № 3 (35). P. 80-86.
15. Lebedeva T.A., Belykh S.A., Trofimova O.V., Lebedev D.I. The influence of the composition of liquid glass ligament at its heat-resistant properties // Trudy Bratskogo gosudarstvennogo universiteta. Ser. Estestvennye i inzhenernye nauki - razvitiyu regionov Sibiri. 2011. T. 2. P. 139-144.

