

СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И СТРОИТЕЛЬНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 666.9.043.2

БЕСЦЕМЕНТНЫЕ ПОРИЗОВАННЫЕ КОМПОЗИЦИИ

Мирюк О.А.

Рудненский индустриальный институт, Рудный, Казахстан

Аннотация. Статья посвящена исследованию поризации композиций на основе растворов щелочей. Изучено влияние состава щелочного раствора на структуру пеномассы. Установлена повышенная устойчивость пены из растворов $\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_n$. Показана зависимость свойств пеномассы от добавки NaOH в раствор $\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_n$. Выявлена предпочтительность синтетических пенообразователей на формирование пористой структуры щелочесиликатных композиций. Показана возможность дополнительной поризации пеномассы за счет газообразующей добавки и пустотелых гранул. Выявленные особенности поризации положены в основу технологии бесцементных пенобетонов.

Ключевые слова: щелочесиликатные композиции, образование пор, пеномасса, структура.

Введение

Ячеистый бетон выгодно отличается многообразием номенклатуры изделий, доступностью сырьевой базы, сравнительной простотой технологии, экологичностью. Дальнейшее развитие технологии ячеистых бетонов неразрывно связано с решением актуальной проблемы – улучшением прочностных и теплофизических свойств за счет оптимизации структуры. Решение этой сложной технологической проблемы предусматривает вовлечение в производство ячеистых бетонов материалов, обеспечивающих образование замкнутой мелкой пористости и формирование прочного каркаса межпоровых перегородок. Доказана возможность и целесообразность синтеза бесцементных композиций, которые благодаря особенностям характера твердения и фазового состава гидратных образований обеспечат высокопористую структуру, превышающую по прочности цементные аналоги [1].

Перспективны щелочесиликатные вяжущие, которые затворяют щелочными растворами, активизирующими твердение порошкового наполнителя [2–7]. Жидкое стекло – традиционная основа композиций – соответствует требованиям сырьевой обеспеченности и малознергоемких технологий. В качестве наполнителя щелочесиликатных вяжущих используют силикатные и алюмосиликатные материалы [5–10].

Поризация – определяющая стадия технологического процесса получения ячеистых материалов.

Цель работы – исследование влияния вещественного состава сырьевой смеси на формирование структуры высокопористых щелочесиликатных композиций.

Теория, материалы и методы исследования, технические и технологические разработки

Объектом исследования послужили щелочесиликатные композиции, содержащие техногенный наполнитель (металлургические шлаки, стеклобой).

В качестве щелочесодержащих затворителей использовали водные растворы гидроксида натрия NaOH (плотность 1200 кг/м^3), карбоната натрия Na_2CO_3 (плотность 1200 кг/м^3); жидкое стекло (плотность 1250 кг/м^3).

Для поризации масс использовали поверхностно-активные вещества различного происхождения: протеиновый пеноконцентрат «Унипор», пенообразователи на синтетической основе «Fairy» и «Zelle – 1».

Щелочесиликатные пеномассы готовили одностадийным методом: суспензию из всех компонентов вспенивали в смесителе миксерного типа в течение 2 мин. Скорость вращения вала с лопастями 800–1000 об/мин. Предпочтительность одностадийного метода обусловлена формированием устойчивой мелкой пористости пеномассы.

Для получения композиций использовали щелочные затворители, состав которых влияет на скорость и показатели твердения вяжущего.

Свойства пеномассы оценивали по кратности и плотности. Образцы пенобетона размером 40×40×40 мм твердели в нормальных условиях.

Для сравнения полученных пен использована визуальная оценка крупности, однородности и устойчивости во времени. Мелкими обозначены пены с размером ячеек 0,5 мм; крупными – более 1 мм.

Однородность пористой структуры охарактеризована равномерным распределением пор в массе, отсутствием крупных воздушных полостей.

Устойчивость пеномассы оценена по продолжительности сохранения первоначального объема: высокая устойчивость – не менее 30 мин; низкая – разрушается вскоре после извлечения из смесителя.

Результаты исследования и их обсуждение

Исследованы пены, образованные на основе водных растворов гидроксида и карбоната натрия, жидкого стекла. Пенообразователи добавляли в количестве 2%. Раствор гидроксида натрия плотностью 1200 кг/м³ не вспенивался, поэтому использовали его в сочетании с водой в равных соотношениях (табл. 1).

Таблица 1
Влияние состава щелочесодержащего раствора на свойства пены

Состав раствора	Пенообразователь	Кратность пены	Плотность пены, кг/м ³	Качественная характеристика пены		
				Размер	Однородность пористости	Устойчивость
NaOH: вода (1:1)	«Fairgy»	1,6	690	Крупные	Неоднородная	Низкая
	«Zelle – 1»	8,5	130	Мелкие	Однородная	Высокая
	«Унипор»	7,5	150	Средние	Неоднородная	Средняя
Na ₂ CO ₃	«Fairgy»	2,0	590	Крупные	Неоднородная	Средняя
	«Zelle – 1»	8,0	150	Очень мелкие	Однородная	Высокая
	«Унипор»	2,5	480	Мелкие	Неоднородная	Низкая
Na ₂ O(SiO ₂) _n	«Fairgy»	7,0	180	Очень мелкие	Однородная	Высокая
	«Zelle – 1»	6,5	190	Мелкие	Однородная	Высокая
	«Унипор»	6,5	190	Средние	Неоднородная	Средняя

Использование протеинового пенообразовате-

ля «Унипор» для всех исследуемых щелочных растворов не обеспечивает пены требуемой структуры и устойчивости. Пена из раствора карбоната натрия и «Унипора» разрушается почти мгновенно после отключения смесителя. Использование протеинового пенообразователя «Унипор» сопровождается коагуляционными процессами и образованием стустков в жидком стекле. Пена, образованная с применением «Унипора», неоднородна по структуре и весьма неустойчива. Протеиновые поверхностно-активные вещества катионного или амфотерного типа, как правило, эффективны только в слабокислой среде.

Состояние пен на основе синтетического пенообразователя «Fairgy» неоднозначно: мелкая структура и высокая устойчивость пены – из жидкого стекла; крупнопористая легко разрушаемая пена – на основе раствора NaOH.

Целесообразность применения синтетических пенообразователей подтвердили испытания комбинированных растворов «Na₂O(SiO₂)_n: NaOH»; «Na₂O(SiO₂)_n: Na₂CO₃». Пена на основе синтетического пенообразователя Fairgy выгодно отличается мелкопористым строением, низкой плотностью и устойчивостью. Предпочтительность синтетических пенообразователей для жидкого стекла обусловлена их анионным или неионогенным типом. Такие пенообразователи содержат натриевые соли алкилсульфонатов и алкилбензосульфокислот и наиболее эффективны в области pH = 7,0–10,5.

Прочностные показатели щелочесиликатного вяжущего, затворенного растворами различного состава, располагаются в порядке возрастания Na₂CO₃→NaOH→Na₂O(SiO₂)_n. Исследования показали предпочтительность затворения комбинированным раствором Na₂O(SiO₂)_n и NaOH, который обеспечивает ускорение твердения вяжущего и повышение показателей прочности. При добавлении гидроксида натрия в жидкое стекло прослеживается тенденция уменьшения вспениваемости массы: снижение кратности и повышение плотности пены.

Особенность исследуемых композиций – использование для затворения жидкости с регулируемым составом и плотностью. Жидкое стекло выполняет две функции: в сочетании с пенообразователем является компонентом технической пены и одновременно компонентом щелочесиликатного вяжущего.

Сопоставление характеристик пен, полученных при равных условиях на основе различных жидкостей, выявило пониженную кратность (вода – 12, жидкое стекло – 5) и повышенную среднюю плотность (вода – 80 кг/м³, жидкое стекло – 200 кг/м³) пены из жидкого стекла. Истечение жидкости из пены в результате синерезиса в пеномассах отличалось незначительно.

Исследование пены, образованной из жидкого стекла различного состояния, свидетельствует о предпочтительности раствора Na₂O(SiO₂)_n плотностью 1200–1300 кг/м³, при которой образуется пена необходимого качества и достигается технологически обоснованная скорость твердения материала. Повышенные значения плотности жидкого стекла снижают выход пеномассы, при низких значениях плотности – медленное упрочнение структуры бетона.

Щелочесиликатные композиции состоят из жидкого стекла и порошкообразного наполнителя (металлургического шлака или боя стекла), который влияет на реологические свойства и вспениваемость массы. Для поризации щелочесиликатной композиции использован пенообразователь Fairy. Увеличение доли наполнителя закономерно повышает плотность массы за счет уменьшения пористости материала (табл. 2 и 3). Для получения стойкой к седиментации пеномассы с низкими значениями плотности соотношение «жидкое стекло: наполнитель» целесообразно принять равным «1:1,85–1:2,00». Композиции из стеклобоя менее чувствительны к изменению доли наполнителя.

Структура пенобетона чувствительна к изменению вещественного состава формовочной массы. Сопоставление показателей шлакощелочных композиций на синтетических пенообразователях различного типа выявило, что использование «Zelle – 1» при прочих равных условиях приготовления пеномассы обеспечивает форми-

рование укрупненных ячеек со средним размером 0,8 – 1,0 мм (рис. 1) и пониженную плотность материала. Пенобетон на основе металлургического шлака характеризуется меньшими по размеру ячейками по сравнению с композитом на основе стеклобоя (рис. 2). Для активизации твердения металлургического шлака целесообразно введение дополнительного щелочного компонента (20% NaOH). Добавление гидроксида натрия уплотняет структуру камня вяжущего, увеличивая долю аморфной «склеивающей» массы (рис. 3).

Таблица 2
Влияние доли шлака на свойства поризованного материала

Жидкое стекло: шлак	Кратность пеномассы	Плотность пенобетона, кг/м ³	Прочность при сжатии пенобетона, МПа
1: 1,45	6,4	260	0,3
1: 1,65	6,3	320	0,4
1: 1,85	6,1	350	0,5
1: 2,00	5,8	460	0,7

Таблица 3
Влияние доли стеклобоя на свойства поризованного материала

Жидкое стекло: стеклобой	Кратность пеномассы	Плотность пенобетона, кг/м ³	Прочность при сжатии пенобетона, МПа
1: 1,45	5,1	400	0,8
1: 1,65	5,2	420	1,0
1: 1,85	5,1	430	1,1
1: 2,00	5,0	480	1,2

Для повышения теплозащитных свойств композиций исследована возможность дополнительной поризации с помощью газообразующего компонента.

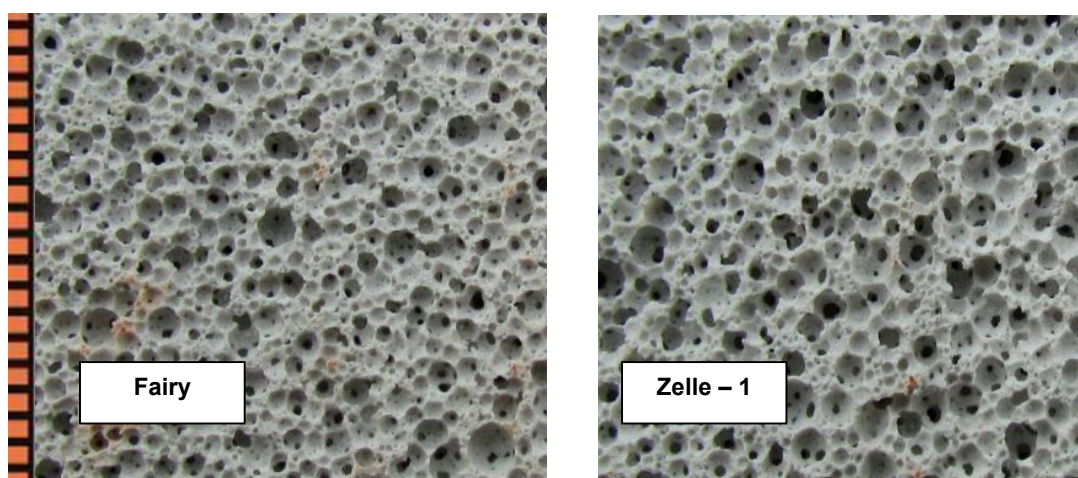


Рис. 1. Композиции с использованием различных пенообразователей

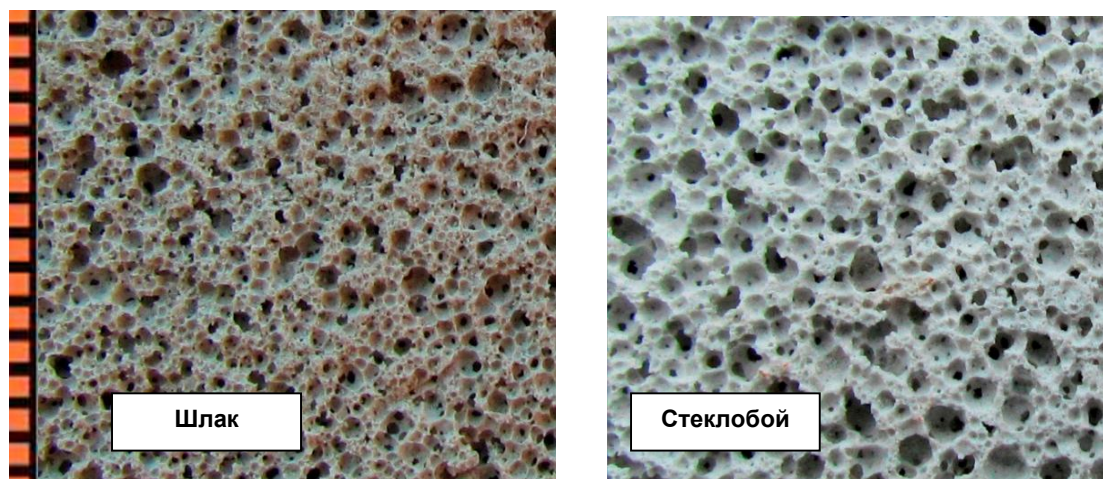


Рис. 2. Композиции с использованием различных наполнителей

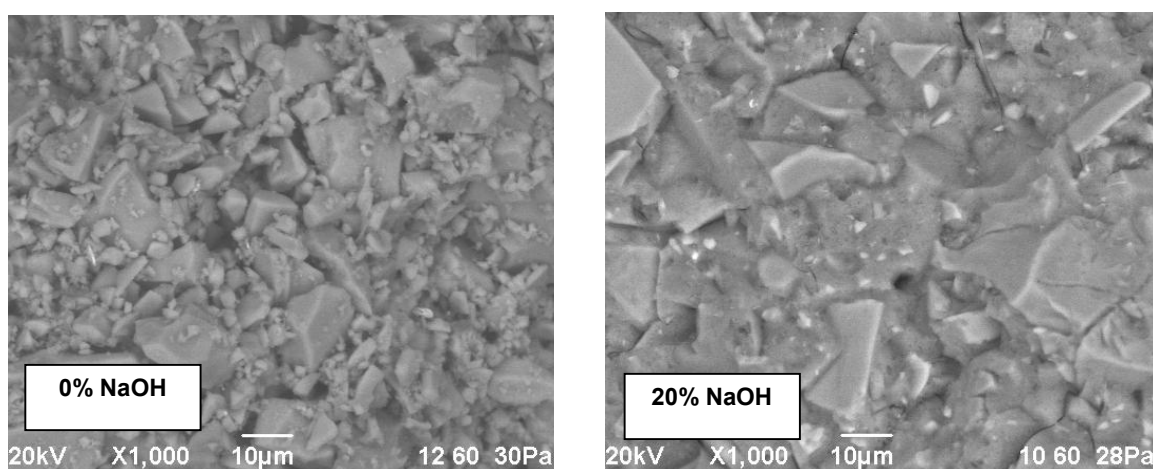


Рис. 3. Влияние гидроксида натрия на структуру шлакощелочного камня

Традиционный газообразователь ячеистых бетонов – алюминиевая пудра – способен одновременно играть роль водоупрочняющего отвердителя, так как продукты его взаимодействия с жидким стеклом дополнительно модифицируют щелочно-силикатную матрицу, повышая ее водостойкость. Однако повышенная зависимость кинетики газовыделения от состояния сырьевой смеси и поверхности порообразователя, дороговизна порошка обусловили поиск другого газообразующего компонента. В качестве порообразователя использован концентрированный водный раствор перекиси водорода H_2O_2 (технический пергидроль, концентрация 37%). Газообразование с участием H_2O_2 независимо от значения pH среды, при разложении поризатора выделяется нетоксичный и негорючий кислород.

Газообразователь вливали в сырьевую массу перед вспениванием. Состав композиции характеризовался соотношением «жидкое стекло: стеклобой – 1:2». Газовыделение происходило в течение 30–40 мин после заполнения формы вспененной массой, ускорилось при тепловом воздей-

ствии (температура $30^\circ C$). Соотношение уровней массы до и после насыщения газом характеризовали коэффициентом вспучивания, который рассчитывали по завершению поризации. Вспучивание массы, возрастающее при увеличении доли перекиси водорода, зависит от вида пенообразователя (рис. 4). Пониженные значения коэффициента вспучивания смеси на основе Zelle –1 обусловлены, по-видимому, меньшей газодерживающей способностью пеномассы. Это подтверждает «перфорация» межпоровых перегородок (рис. 5), которая усиливается с повышением концентрации газообразователя. Поэтому содержание перекиси водорода в смеси следует ограничить 1,75–2,25%. Выявлено, что предварительный подогрев жидкого стекла формирует мелкую равномерно распределенную пористость.

Для получения высокопористых пеногазощелочесиликатных композиций в сырьевую массу вводили пустотелые микросферы. Добавление до 10% поризованного наполнителя – микросферы позволяет регулировать характер структуры щелочесиликатных ячеистых композиций (рис. 6).

Таблица 4

Свойства пеногазобетона на основе стеклобоя

Вид пенообразователя	Концентрация H_2O_2 в смеси, %	Кратность пеномассы	Коэффициент вспучивания, %	Средняя плотность пеногазобетона, $кг/м^3$
Fairy	0	5,4	–	500
	0,75		14	440
	1,25		20	400
	1,75		28	340
	2,25		42	280
	2,75		57	230
Zelle-1	0	5,6	–	480
	0,75		10	420
	1,25		18	380
	1,75		22	340
	2,25		31	270
	2,75		37	210

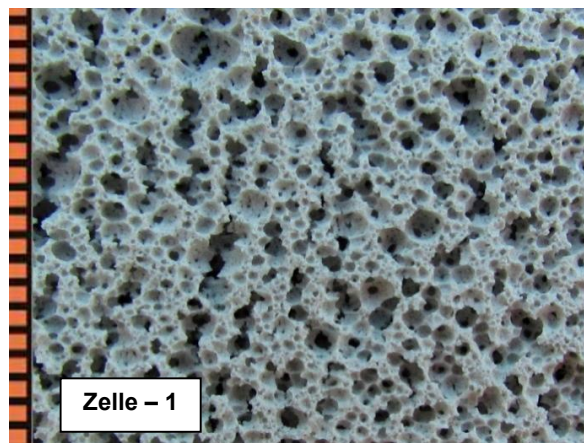
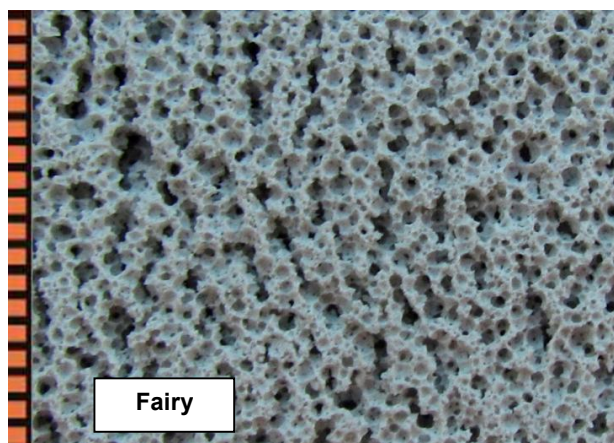
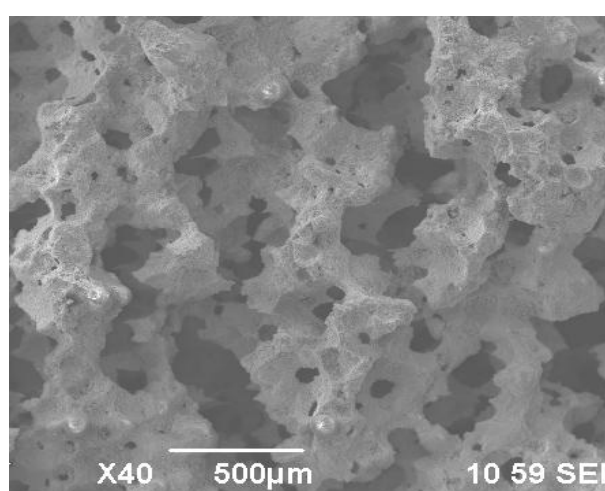
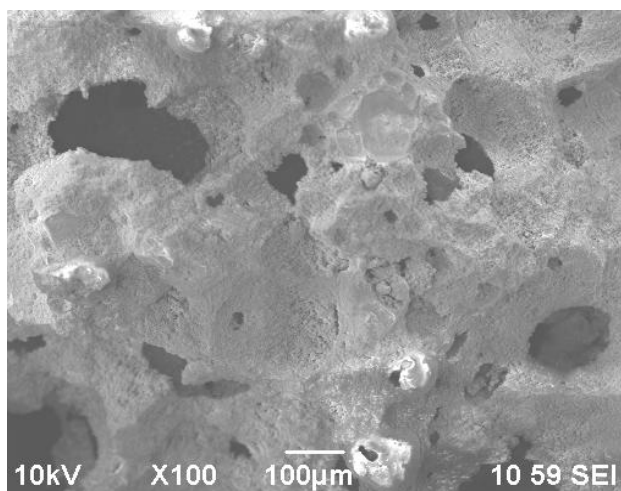
Рис. 4. Пеногазобетон на основе различных пенообразователей и 1,75% H_2O_2 

Рис. 5. Микроструктура щелочесиликатного пеногазобетона

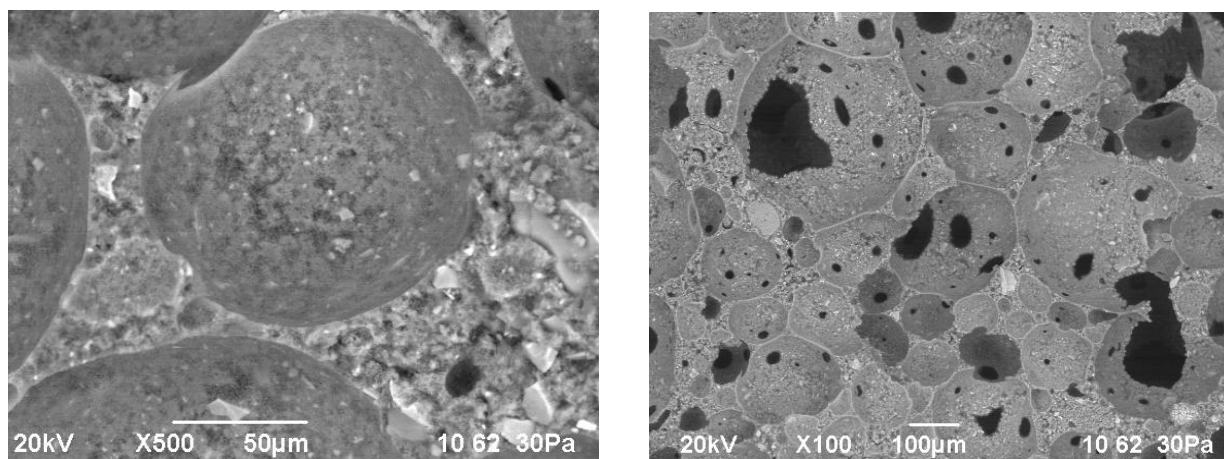


Рис. 6. Микроструктура щелочесиликатного пеногазобетона с микросферой

Твердение бесцементных щелочесиликатных композиций возможно по беспрогревной технологии, однако для обеспечения стабилизации высокопористой структуры ячеистых материалов в технологически необходимый период целесообразно осуществлять тепловую обработку в воздушных условиях при температуре 50–60°C. Условия твердения поризованных композиций следует назначать с учетом факторов влияния на процессы структурообразования: плотность затворителя; дисперсность порошковых компонентов; состав техногенного наполнителя и вещественный состав вяжущего.

Результаты исследований положены в основу технологического проектирования производства по выпуску изделий из бесцементных ячеистых бетонов.

Разработана технологическая схема производства бесцементных ячеистых изделий на основе жидкого стекла и техногенного наполнителя – порошкообразного стеклобоя. Щелочесиликатные ячеистые материалы рекомендованы для трех групп пеногазобетонных изделий: блоки; пазогребневые плиты; скорлупы.

Подготовительный этап включает помол стеклобоя до состояния порошка и приготовление раствора жидкого стекла из сухого порошка силикат-глыбы.

В технологической схеме предусмотрено приготовление пеногазобетонных литых смесей по одностадийной технологии. Сухие компоненты смеси добавляют в жидкое стекло с пенообразователем и газообразователем. Процесс поризации осуществляется в турбулентно-кавитационном смесителе, снабженном лопастями минимального аэродинамического сопротивления.

Формование блоков осуществляется по резательной технологии на конвейерной линии. Пазогребневые плиты формуют в кассетных формах. Скорлупы изготавливают в специальных индивидуальных формах на полуконвейерной линии.

Отформованные пеногазобетонные изделия подвергается тепловой обработке в конвективной сушилке при температуре 50°C в течение 8 ч.

Технико-экономические расчеты подтвердили эффективность производства и применения бесцементных ячеистых бетонов. Анализ чувствительности показал высокую устойчивость проекта к изменению потребности в инвестициях и суммарного положительного денежного потока. Индекс прибыльности для щелочесиликатных композитов – 3,298.

Анализ показателей прибыли, рентабельности и эффективности инвестиций свидетельствует о том, что инновационный проект по технологии бесцементных ячеистых бетонов следует считать эффективным и рекомендовать для реализации на производстве.

Выводы

Показана возможность и доказана целесообразность получения высокопористых композиций на основе бесцементных щелочесиликатных материалов, содержащих техногенный наполнитель.

Выявлены способы увеличения пористости бесцементных композиций за счет поэтапного дополнительного введения порообразующих компонентов. Использование инновационных приемов комплексной поризации обеспечивает формирование устойчивой полимодальной пористости и способствует повышению теплозащитных свойств щелочесиликатных композиций.

Список литературы

1. Теплоизоляционные материалы и конструкции / Ю.Л. Бобров [и др.]. М.: ИНФРА-М, 2003. 268 с.
2. Вяжущие и композиционные материалы контактного твердения / В.Д. Глуховский [и др.]. Киев: Высша шк., 1991. 242 с.
3. Структурообразование и свойства композитов на основе боя стекла / В.И. Соломатов [и др.] // Изв. вузов. Строительство. 2000. № 9. С. 16–22.
4. Pinto A.T. Alkali-activated metakaolin based binders // PhD Thesis. University of Minho. 2004, vol. 11, no. 2, April 1. P. 38–43.
5. Davidovits J. Geopolymer Technologies and extractive metallurgy environmentally safe tailing solidification and disposal // SME Annual Meeting Phoenix, Arizona, January 25–28, 1988. Arizona, 1988. P. 1–7.
6. Ambruster T., Gunter M.E. Stepwise dehydration of heulandite-clinoptilolite from Succor Creek// Oregon, U.S.A.: A single-crystal X-ray study at 100 K // Ameren Mineral. 1991. Vol. 76. P. 1872–1883.
7. Газобетоны на основе композиционных шлакощелочных вяжущих/ Н.Р. Рахимова [и др.] // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. Технологии бетонов. 2009. №7–8. С. 34–35.
8. Лотов В.А., Кутугин В. А. Формирование пористой структуры пеносиликатов на основе жидкостекольных композиций // Стекло и керамика. 2008. №1. С. 6 – 10.
9. Dietmar Briesemann. Entwicklungstendenzen und Bewertung von Gas-beton sowie von Gasbetonbauweisen in der BRD // Bauzeitung. Berlin: Verlag für Bauwesen. 1990. S. 114-115.
10. Мирюк О.А. Поризация щелочесодержащих масс // Бетон и железобетон в Украине. 2014. № 1. С. 2–6.

INFORMATION ABOUT THE PAPER IN ENGLISH

POROUS CEMENT-FREE COMPOSITIONS

Miryuk Olga Aleksandrovna – D.Sc. (Eng.), Professor, Head of the Department of Construction and Construction Materials Science, Rudny Industrial Institute Republican State Enterprise Operating on the Basis of Economic Control Rights, Rudny, Kazakhstan. Phone: +7 (71431) 5-07-03. E-mail: psm58@mail.ru.

Abstract. This article is devoted to the formation of porous compositions based on alkali solutions. The effect of an alkali solution composition on foam mass was studied. The augmented stability of foam from $\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_n$ solutions was revealed. The dependence of foam mass properties on the addition of NaOH into $\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_n$ solution was shown. It was revealed that synthetic foaming agents were preferable to form a porous structure of alkali-silicate compositions. It was shown that additional formation of porous foam mass was possible due to the addition of gas-forming agents and hollow granules. The revealed features of the formation of porous compositions served as a basis for a cement-free foam concrete manufacturing process.

Keywords: Alkali-silicate compositions, pore formation, foam mass, structure.

References

1. Bobrov Yu.L. et al. *Teploizolyatsionnye materialy i konstruksii* [Thermal insulation materials and structures]. Moscow: INFRA-M, 2003, 268 p.
2. Glukhovskiy V.D. *Vyazhushchie i kompozitsionnye materialy kontaktnogo tverdeniya* [Cementing and composite contact hardening materials]. Kiev: High School, 1991, 242 p.
3. Solomatov V.I. et al. *Strukturoobrazovanie i svoystva kompozitov na osnove boya stekla* [Structure formation and properties of composites based on broken glass]. *Izvestiya vuzov. Stroitelstvo* [News of universities. Construction], 2000, no. 9, pp. 16–22.
4. Pinto A.T. Alkali-activated metakaolin based binders. PhD Thesis. University of Minho. 2004, vol. 11, no. 2, April 1, pp. 38–43.
5. Davidovits J. Geopolymer Technologies and extractive metallurgy environmentally safe tailing solidification and disposal. SME Annual Meeting, Phoenix, Arizona, January 25 –28, 1988. Arizona, 1988, pp. 1–7.
6. Ambruster T. Gunter M.E. Stepwise dehydration of heulandite-clinoptilolite from Succor Creek. Oregon, U.S.A.: A single-crystal X-ray study at 100 K. Ameren Mineral, 1991, vol. 76, pp. 1872–1883.
7. Rakhimova N.R. et al. Aerated concrete based on composite slag-alkaline binders. *Stroitelnye materialy, oborudovanie, tekhnologii XXI veka. Tekhnologii betonov*. [Building materials, equipment, technologies of the 21st century. Concrete technologies], 2009, no. 7–8, pp. 34–35.
8. Lotov V.A., Kutugin V.A. The formation of a porous structure of foamed silicates based on liquid glass compositions. *Steklo i keramika* [Glass and ceramic], 2008, no. 1, pp. 6–10.
9. Dietmar Briesemann. Entwicklungstendenzen und Bewertung von Gas-beton sowie von Gasbetonbauweisen in der BRD. *Bauzeitung*. Berlin: Verlag für Bauwesen, 1990, pp. 114–115.
10. Miryuk O.A. Formation of porous compositions in alkali-containing mass. *Beton i zhelezobeton v Ukraine* [Concrete and reinforced concrete in Ukraine], 2014, no. 1, pp. 2–6.

Мирюк О.А. Бесцементные поризованные композиции // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2015. №2. С. 101–107.

Miryuk O.A. Porous cement-free compositions. *Vestnik Magnitogorskogo Gosudarstvennogo Tekhnicheskogo Universiteta im. G.I. Nosova* [Vestnik of Nosov Magnitogorsk State Technical University]. 2015, no. 2, pp. 101–107.