

Вестник Евразийской науки / The Eurasian Scientific Journal <https://esj.today>

2018, №5, Том 10 / 2018, No 5, Vol 10 <https://esj.today/issue-5-2018.html>

URL статьи: <https://esj.today/PDF/04SAVN518.pdf>

Статья поступила в редакцию 23.08.2018; опубликована 11.10.2018

Ссылка для цитирования этой статьи:

Малявский Н.И., Журавлева О.И. О возможности замены фторосиликатных отвердителей жидкого стекла на кальций-силикатные в технологии получения щелочносиликатных утеплителей // Вестник Евразийской науки, 2018 №5, <https://esj.today/PDF/04SAVN518.pdf> (доступ свободный). Загл. с экрана. Яз. рус., англ.

For citation:

Maliavski N.I., Zhuravlova O.I. (2018). On the possibility of replacing fluorosilicate hardeners of water glass with calcium-silicate ones in the technology of obtaining alkali-silicate heat insulators. *The Eurasian Scientific Journal*, [online] 5(10). Available at: <https://esj.today/PDF/04SAVN518.pdf> (in Russian)

УДК 699.86:661.683.3

ГРНТИ 67.09.31

Малявский Николай Иванович

ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет», Москва, Россия
Кандидат химических наук, доцент
E-mail: nikmal08@yandex.ru

ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-6229-1155>

SCOPUS: <http://www.scopus.com/authid/detail.url?authorId=6602634035>

Журавлева Ольга Игоревна

Корпорация «ЮПГ», Днепр, Украина
Кандидат физико-математических наук
E-mail: ol.ig.zh@gmail.com

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-2360-2744>

О возможности замены фторосиликатных отвердителей жидкого стекла на кальций-силикатные в технологии получения щелочносиликатных утеплителей

Аннотация. В последние годы значительно выросло производство щелочносиликатных теплоизоляционных материалов. Технология производства таких материалов всегда предполагает использование отвердителей жидкого стекла. Наиболее часто в этой роли используется кремнефторид натрия, который, однако, весьма токсичен. В статье изложены результаты исследования химического механизма отверждающего и водостойкого действия альтернативных кальций-силикатных отвердителей. Исследовалось действие трех чистых силикатов кальция (α -волластонит, белит, алит), а также материалов с высоким содержанием этих силикатов (доменный шлак, алитовый портландцемент, лежалые портландцементы). Химический состав отвердителей определяли методом атомно-эмиссионной спектрометрии и термогравиметрии, процесс отверждения контролировали с помощью метода спектрофотометрического молибдатного анализа. Измерялись также технологические параметры процесса – время схватывания и водостойкость конечного продукта.

Результаты молибдатного анализа показывают, что во всех исследованных системах состав кремнекислородных анионов в образующемся при схватывании гидрогеле характеризуется значительной неоднородностью, так же, как и в исходном жидком стекле. Тем

не менее, авторами показано, что отверждение жидкого стекла кремнефторидом натрия сопровождается полимеризацией силикатных структур, а кальций-силикатными отвердителями – их деполимеризацией.

Авторами показано, что наиболее перспективными заменителями кремнефторида натрия в жидкостекольных системах являются двухкальциевый (β - C_2S) и трехкальциевый (C_3S) силикаты. Для получения оптимальных сроков схватывания и величин водостойкости конечного материала, к C_2S необходимо добавлять активатор отверждающего и водоупрочняющего действия, например, СаО. Наоборот, в состав алитового отвердителя желательно вводить замедлитель отверждающего действия, например, поликремневую кислоту. Вследствие высокой стоимости синтетических C_2S и C_3S , в качестве отвердителей могут быть использованы недорогие природные или промышленные смеси, содержащие эти силикаты. При этом, во всех этих случаях может быть достигнута более высокая водостойкость конечного продукта, чем при использовании натрий-кремнефторидного отвердителя.

Ключевые слова: щелочно-силикатные утеплители; жидкое стекло; отвердители; силикаты кальция; кремнефторид натрия; молибдатный анализ; молекулярно-массовое распределение; поликонденсация; водостойкость

Введение

В последние 2-3 десятилетия наблюдается стойкий интерес разработчиков, производителей и потребителей к теплоизоляционным материалам на основе силикатов щелочных металлов, главным образом, натрия. Эти материалы, получившие наименование «щелочносиликатные утеплители» (ЩСУ), обладают определенными преимуществами, по сравнению с традиционными пеноматериалами на основе портландцемента, главные из которых – короткие сроки схватывания и твердения, пониженные значения объемной массы и теплопроводности, повышенная прочность при равной объемной массе [1]. Как и пенобетоны на основе портландцемента, ЩСУ абсолютно негорючи, в отличие от органополимерных утеплителей.

Известны два вида ЩСУ: утеплители горячего и холодного вспенивания (соответственно, УГВ и УХВ). Процесс вспенивания УГВ происходит при относительно высоких температурах вследствие выделения химически связанной воды из стеклообразного гидросиликата, находящегося в пиропластическом состоянии. УХВ получают путем вспенивания при комнатной или слегка повышенной (до 100°C) температуре. в результате химической реакции жидкого стекла (ЖС) со вспенивателем ВСП (технология газобетона), либо механического процесса (технология пенобетона). Как правило, во всех случаях к ЖС добавляются отвердители (ОТВ) и водоупрочнители (ВУ), а при холодном вспенивании – также поверхностно-активные вещества (ПАВ). Блок-схемы получения УГВ и УХВ показаны на рис. 1.



Рисунок 1. Схемы получения щелочносиликатных утеплителей (ЩСУ) (составлено автором)

В качестве отвердителя в большинстве случаев используется традиционный отвердитель жидкого стекла – кремнефторид натрия Na_2SiF_6 . 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, главный из которых – токсичность самого отвердителя и продукта его реакции с жидким стеклом (фторида натрия) [2-3].

С другой стороны, в производстве массивных изделий по технологии геополимеров, таких как шлакощелочные бетоны или литейные формы, используют преимущественно альтернативные отвердители ЖС, представляющие собой, как правило, оксиды, гидроксиды или соли двух- или трехвалентных металлов, силикаты которых малорастворимы в воде. В качестве таких отвердителей часто применяются силикаты кальция различного состава, которые отличаются абсолютной нетоксичностью, низкой себестоимостью, широким диапазоном активности по отношению к ЖС, а также водостойкостью продукта твердения. В литературе описаны результаты и механизмы действия таких отвердителей, в частности двухкальциевого силиката [2, 3], трехкальциевого силиката [2, 4], хлорида кальция [5], высококальциевой золы-уноса [6-8], ферроборового шлака [9]. Из работ последних лет можно отметить, в частности, исследования влияния золы-уноса кальций-алюмосиликатного состава на технологические свойства геополимеров [10-11].

Наконец, в работе [12] было показано, что некоторые из среднеактивных недорогих материалов, содержащих силикаты кальция (высококальциевый доменный шлак, лежалый портландцемент) могут быть использованы для получения щелочносиликатных УХВ в качестве ОТВ ЖС вместо Na_2SiF_6 без существенной перестройки технологического процесса. При этом может быть получено также существенное повышение водостойкости пеноматериала.

Целью настоящей работы является исследование химического механизма отверждающего и водупрочняющего действия кальций-силикатных отвердителей жидкого стекла в технологии получения ЩСУ холодного вспенивания. При этом исследовалось действие в качестве отвердителей не только собственно силикатов кальция (волластонит, ларнит, алит), но и материалов с высоким содержанием этих силикатов (доменный шлак, алитовый портландцемент, лежалый портландцемент), а также веществ, образующих силикаты и гидросиликаты кальция в результате реакции с ЖС.

Образцом сравнения служил плитный пеноматериал, выпускаемый ООО «ЭТИЗ» методом холодного вспенивания ЖС по технологии ячеистого бетона с отвердителем – кремнефторидом натрия. 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.

Методы исследований

Реактивы и материалы, использованные в исследовании, представляли собой:

- ЖС с молярным модулем 2,5 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,5\text{SiO}_2$) и массовой долей силиката натрия 40 %, приготовленное путем растворения кристаллического NaOH в коммерческом натриевом жидком стекле («Новохим», Украина) с модулем 2,9;
- оксид кальция (CaO), полученный термообработкой гидроксида кальция («Реактив», Украина) при 1000°C в течение 2 часов;
- α -волластонит (CaSiO_3), синтезированный в РХТУ им. Д.И. Менделеева;
- ларнит, или β -двухкальциевый силикат (Ca_2SiO_4), синтезированный в РХТУ им. Д.И. Менделеева;
- алит, или трехкальциевый силикат (Ca_3SiO_5), синтезированный в РХТУ им. Д.И. Менделеева;
- алитовый портландцемент (ПЦ-500, «Цемресурс», РФ);
- алитовый портландцемент лежалый (ПЦАЛ, срок выдержки 5 лет на открытом воздухе под навесом);
- белый портландцемент лежалый (ПЦБЛ, срок выдержки 8 лет в помещении);
- доменный шлак молотый (Красногорский МЗ, РФ);
- в качестве ПАВ использовался лаурилсульфат натрия в количестве 0,4 % от массы ЖС.

Методика приготовления образцов полностью повторяла методику, использованную в работе [12]. Исследование характеристик процесса взаимодействия ОТВ с ЖС и свойств продуктов реакции проводилось следующими методами:

1. Определение времени схватывания (t_{gel}) сырьевой массы при +40°C. Как и в работе [12], измерялось по времени от введения ОТВ в ЖС до момента прекращения биений утопленного в сырьевой массе стального шарика о стенки контейнера, закрепленного на вибрационном столике. Характеризовало активность ОТВ по отношению к ЖС.

2. Анализ молекулярно-массового распределения кремнекислородных анионов (ММР ККА). Проводился кинетическим молибдатным методом [13] с использованием спектрофотометра СФ-2000 в отношении проб, взятых из реагирующей системы в конце стадии созревания гидрогеля (примерно через 200 мин после начала реакции), и характеризовал степень химического взаимодействия ОТВ с ЖС. Полученные кинетические кривые обрабатывали с помощью программы SIKIM с получением важнейших параметров ММР ККА [14].

Следующие четыре испытания проводились в конце трехсуточной сушки образцов после извлечения из контейнера.

3. Определение кажущейся плотности материала (ρ^*) – проводилось путем деления массы образца на объем.

4. Определение линейной усадки образцов ($\Delta l/l$) – проводилось путем сравнения диаметра цилиндрического контейнера с диаметром образца после сушки.

5. Определение потерь при прокаливании (W), величина которых считалась равной проценту потери массы после 15-минутного прокаливании при 700°C.

6. Водостойкость образца – определялась экспрессным методом как процент потери нелетучей части образца в результате 5-минутного кипячения в дистиллированной воде с последующим 15-минутным прокаливанием при 700°C по формуле:

$$H = 100 * \left(1 - \frac{100m_1}{m_0 * W}\right), \quad (1)$$

где индексы «0» и «1» обозначают образец, соответственно, до и после прокаливании. Тогда, как было показано ранее [1], стандартный коэффициент размягчения можно оценить по формуле: $KP = 100 - H$.

Блок-схема процессов приготовления сырьевой смеси и исследования хода реакции приведена на рис. 2.

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 в кг/м³. Тогда эффективный коэффициент размягчения, соответственно, определяется по формуле:

$$KP^* = 100 - H^*. \quad (3)$$

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 пересчитаны на образец с параметрами утеплителя ЭТИЗ: объемная масса 166 кг/м³ и $W = 10,5\%$.

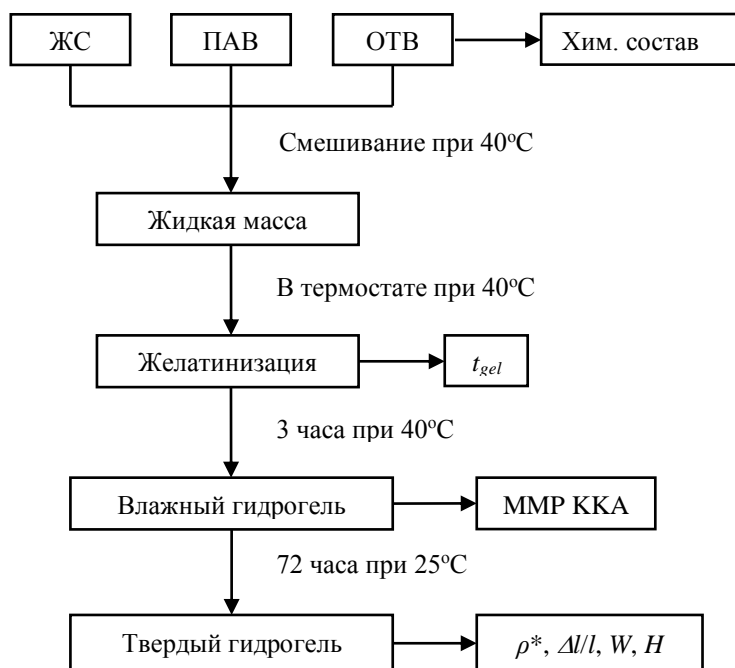


Рисунок 2. Блок-схема получения образцов и проведения исследований (составлено автором)

Кроме того, химический состав отвердителей, не являющихся химическими реактивами, был проанализирован методом атомно-эмиссионной спектроскопии с помощью iCP-спектрометра iCAP 6200. Для этого образцы были предварительно растворены в 10%-ной соляной кислоте. Кроме того, с помощью термоанализатора SDT Q600 определяли содержание в отвердителях летучих компонентов: свободной воды, воды в составе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и диоксида углерода в составе карбоната кальция.

Результаты

Предварительный этап исследования заключался в установлении оптимального типа силикатов кальция для использования в роли отвердителя при производстве утеплителей. Были испробованы три силиката кальция: однокальциевый (по химической структуре ККА – линейный полисиликат), двухкальциевый и трехкальциевый (островные ортосиликаты) силикаты. Для грубой оценки их пригодности в роли отвердителей использовались два параметра: время схватывания (t_{gel}) и приведенный коэффициент размягчения (KP^*). На рис. 3 показаны результаты их испытаний в сравнении с композицией «ЖС+СаО». Массовое отношение ОТВ/ЖС в четырех случаях из пяти было подобрано так, чтобы обеспечить достаточную водостойкость твердого гидрогеля ($KP^* = 50-80\%$). Для системы «ЖС+CaSiO₃», ввиду волокнистой структуры отвердителя, использовалась величина этого отношения, приводящая к вязкости сырьевой смеси, максимально допустимой по технологии производства утеплителя.

Для испытаний во всех случаях использовали жидкое стекло с молярным модулем 2,5, так как, согласно литературным данным [3, 12], именно с таким ЖС кальций-силикатные отвердители проявляют в наиболее полной степени свои свойства.

Видно, что наилучшая водостойкость достигается при использовании «жестких» отвердителей (СаО и C_3S), однако эти образцы показывают высокие величины усадки при окончательной сушке (10-15 %), вследствие повышенного водосодержания. К тому же, трехкальциевый силикат слишком активен по отношению к ЖС (неприемлемо малая величина t_{gel}). Двухкальциевый силикат показывает умеренные величины активности и водостойкости продукта, в определенной степени приближающиеся к соответствующим характеристикам к промышленным образцам пеноматериала, изготовленного на основе ЖС с Na_2SiF_6 в качестве отвердителя (при 13 % отвердителя: $t_{gel} = 15$ мин, $KP^* = 49\%$, а в присутствии асбеста – 69 %). Наконец, однокальциевый силикат демонстрирует крайне низкую активность взаимодействия с ЖС с образованием совершенно не водостойкого продукта.

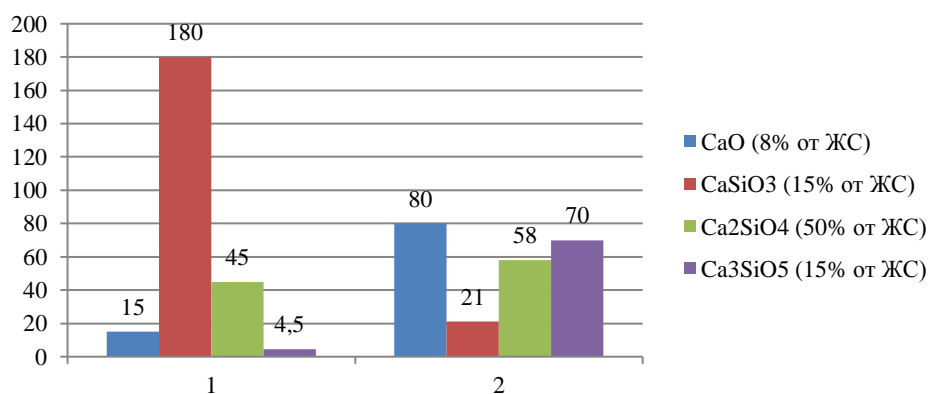


Рисунок 3. Характеристика эффективности силикатов кальция в качестве отвердителей ЖС модуля 2,5 (в сравнении с отвердителем – оксидом кальция): 1 – Время схватывания (мин), 2 – эффективный коэффициент размягчения (%) (составлено автором)

Для выяснения химической природы отверждающего действия модельных кальций-силикатных отвердителей, в сравнении с Na_2SiF_6 и CaO , был проведен спектрофотометрический молибдатный анализ соответствующих влажных гидрогелей. На рис. 4 изображены итоговые кинетические кривые в координатах «время – единица минус логарифм доли непрореагировавшего кремнезема» [13].

Непрямолинейный во всех случаях характер зависимостей свидетельствует о полидисперсном анионном составе силикатов – продуктов реакции. Содержание оксида и силикатов кальция соответствует данным рис. 3, кремнефторида натрия – 13 % от ЖС. Для сравнения приведена молибдатная кривая исходного ЖС, прошедшего все стадии процесса, но без отвердителя.

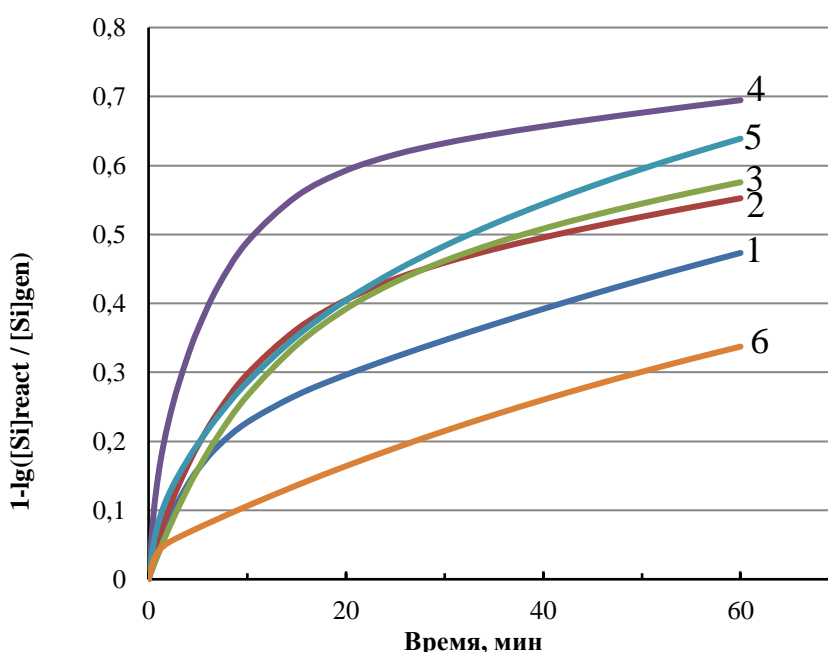


Рисунок 4. Кинетические кривые молибдатного анализа влажных гидрогелей, образовавшихся при желировании раствора $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,5\text{SiO}_2$ отвердителями: 1 – без отвердителя, 2 – CaO , 3 – CaSiO_3 , 4 – Ca_2SiO_4 , 5 – Ca_3SiO_5 , 6 – Na_2SiF_6 (составлено автором)

Математическая обработка кривых по программе SIKIM позволила рассчитать основные характеристики ММР ККА, которые приведены в табл. 1. Количественной оценкой «степени заполимеризованности» ККА служит общепринятая для такого анализа величина связности (Q), которая равна среднему количеству мостиковых атомов кислорода при одном атоме кремния. Найденные в гидрогелях силикатные структуры для удобства анализа сгруппированы в четыре фракции: мономеры ($Q = 0$), димеры ($Q = 1$), олигомеры ($Q = 1,3 - 2,0$) и полимеры ($Q = 2,0 - 4,0$). В таблице представлены статистические веса фракций ККА, для олигомеров и полимеров – также средние связности ККА, а также средняя связность ККА в образце. Хорошо заметна полидисперсность состава ККА: количество присутствующих в образцах фракций составляет от двух до четырех.

Таблица 1

Параметры ММР ККА в образцах влажных гидрогелей, рассчитанные по данным молибдатного анализа

Отв	Мономер	Димер	Олигомеры		Полимеры		$Q_{\text{средн}}$
			g_{om}	Q_{om}	g_{pm}	Q_{pm}	
Нет	0	0	0,19	1,58	0,81	2,50	2,33
CaO	0,02	0	0,35	1,76	0,63	2,56	2,23
CaSiO ₃	0	0	0,37	1,82	0,63	2,52	2,26
Ca ₂ SiO ₄	0,08	0,03	0,46	1,70	0,43	2,56	1,92
Ca ₃ SiO ₅	0,04	0,03	0,22	1,80	0,71	2,38	2,13
Na ₂ SiF ₆	0,04	0	0,18	2,00	0,78	2,73	2,49

Составлено автором

Сравнение величин $Q_{\text{средн}}$, приведенных в последней колонке табл. 1, свидетельствует о том, что процесс отверждения ЖС во всех случаях сопровождается существенным смещением ММР ККА относительно его первоначального состояния. Основное различие между натрий-кремнефторидным, кальций-оксидным и кальций-силикатными отвердителями состоит в том, что в первом случае образование гидрогеля сопровождается сдвигом ММР ККА в сторону больших степеней полимеризации, а в двух последних случаях – в сторону меньших.

Наиболее перспективными силикатами кальция, в смысле возможности замены Na₂SiF₆ в качестве отвердителя ЖС, представляются двух- и трехкальциевые силикаты. При этом к первому из них необходимо добавлять какой-либо активатор отверждающего и водоупрочняющего действия, а ко второму – ингибитор отверждающего действия. Вследствие высокой стоимости синтетических β-C₂S и C₃S, в качестве отвердителей могут быть использованы недорогие природные или промышленные смеси, содержащие эти силикаты, в оптимальном варианте – отходы производства.

В настоящей работе в качестве силикатсодержащих продуктов были использованы: алитовый портландцемент (ПЦ-500), алитовый портландцемент лежалый (АПЦЛ), белый портландцемент лежалый (БПЦЛ) и доменный шлак молотый (ДШМ). Химический состав этих продуктов, определенный по результатам атомно-эмиссионной спектроскопии, представлен в табл. 2.

Таблица 2

Химический состав многокомпонентных отвердителей

Оксид	ПЦ-500	АПЦЛ	БПЦЛ	ДШМ
CaO	62,6	63,7	63,1	44,5
SiO ₂	18,9	14,5	22,4	38,2
Al ₂ O ₃	5,7	5,1	4,3	8,0
Fe ₂ O ₃	3,9	3,5	0,5	0,5
K ₂ O	0,7	0,8	0,4	0,1
MgO	2,0	2,2	0,5	7,6
MnO	0,3	0,2	0,1	0,2
Na ₂ O	0,3	0,3	0,2	0,4
TiO ₂	0,1	0,1	0,1	0,2
H ₂ O	1,2	3,1	3,6	13,8
CO ₂	1,0	4,0	2,9	1,1

Составлено автором

В качестве активатора отверждающего и водоупрочняющего действия использовали оксид кальция, в качестве пассиватора отверждающего действия – твердую поликремневую кислоту состава SiO₂*0,1H₂O. В табл. 3 представлены результаты определения параметров процесса отверждения ЖС с многокомпонентными отвердителями и водостойкости сухого гидрогеля.

Таблица 3

Результаты использования многокомпонентных отвердителей ЖС

№ п.п.	Компоненты ОТВ (в % к ЖС)	t_{gel} , мин	КР*, %	Достоинства процесса	Недостатки процесса
1	ПЦ-500 (30) + ПКК (10)	10	73	– Высокая прочность геля; – малое налипание на стенки.	– Недостаточная водостойкость; – значительная усадка.
2	АПЦЛ (70) + СаО (8)	18	71	– Высокая прочность геля; – низкая усадка.	– Недостаточная водостойкость; – налипание на стенки; – высокая вязкость смеси.
3	БПЦЛ (70) + СаО (8)	10	95	– Высокая прочность геля; – высокая водостойкость; – низкая усадка.	– Налипание на стенки; – высокая вязкость смеси.
4	ДШМ (50) + СаО (8)	14	76	– Низкая вязкость смеси.	– Недостаточная водостойкость.

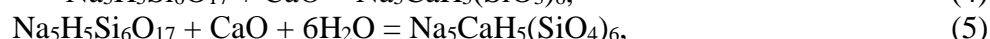
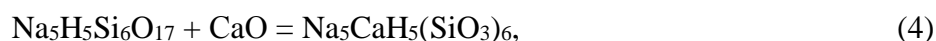
Составлено автором

Видно, что время схватывания сырьевых смесей во всех случаях находится внутри технологически оптимального интервала 10-20 мин, что значительно облегчает переналадку технологии производства утеплителя с натрий-кремнефторидного на кальций-силикатный отвердитель. Кроме того, во всех исследованных системах достигается водостойкость сухого гидрогеля более высокая, чем при использовании натрий-кремнефторидного отвердителя. Наконец, в композициях 2-4 главными компонентами отвердителей являются промышленные или строительные отходы, что должно существенно снизить себестоимость конечного продукта.

Обсуждение

Данные, представленные на рис. 4 и в табл. 1, позволяют высказать предположения о механизме взаимодействия ЖС с кальций-силикатными, а также с кальций-оксидным и натрий-кремнефторидным, отвердителями. С учетом полученных в данной работе результатов и литературных данных [2, 3], возможные химические реакции в этих системах, в основном, сводятся к полимеризации или деполимеризации кремнекислородных анионов, то есть к сдвигам ММР ККА, а также к гидратации продуктов реакций. Исходный продукт в этих реакциях, учитывая соотношение Na/Si (4/5) и величину средней связности ККА (2,33), можно представить брутто-формулой $Na_5H_5Si_6O_{17}$.

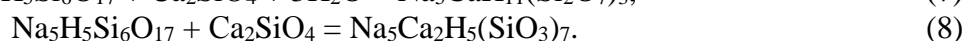
В системе «ЖС+СаО», согласно табл. 1, результатом реакции схватывания является образование полисиликатов линейной структуры ($Q = 2$) и небольшого количества ортосиликата ($Q = 0$). Соответствующие реакции могут быть предположительно записаны в следующих брутто-формах:



В системе «ЖС+CaSiO₃» схватывание происходит весьма неактивно, однако, учитывая существенный рост в составе гидрогеля линейных полимеров, можем записать возможную реакцию:

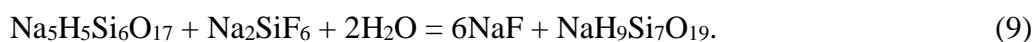


В системе «ЖС+Ca₂SiO₄», согласно табл. 1, в результате реакции схватывания в системе дополнительно образуются димеры и линейные полимеры. Соответственно, можно предположить прохождение следующих реакций:



В системе «ЖС+Ca₃SiO₅», согласно литературным данным [2], при контакте ЖС с отвердителем происходит распад отвердителя на оксид (гидроксид) и ортосиликат кальция. Логично предположить, что в процессе схватывания протекают реакции (4), (5), (7) и (8), что вполне согласуется с данными табл. 1.

Наконец, в системе «ЖС+Na₂SiF₆», в отличие от предыдущих систем, происходит повышение связности ККА, то есть суммарно идет процесс поликонденсации, предположительно, по уравнению:



Основным продуктом реакции, таким образом, является гидрогель поликремневой кислоты каркасного строения, в котором каждый десятый катион водорода замещен на катион натрия.

Таким образом, прямое исследование смещения ММР ККА в ходе процессов отверждения смесей ЖС с кальций-силикатными и смешанными отвердителями в строго контролируемых условиях способно дать ценную информацию относительно перспективности конкретных отвердителей и способствовать оптимизации условий технологического процесса.

Что касается исследованных в данной работе многокомпонентных отвердителей ЖС, то наибольшей «технологичностью» обладает система «доменный шлак – CaO». Она обеспечивает невысокую начальную вязкость сырьевой смеси, оптимальные сроки схватывания, высокую механическую прочность влажного гидрогеля, незначительное налипание массы на стенки оборудования и, наконец, достаточно высокую водостойкость сухого гидрогеля, превышающую показатель образцов с C₂S в качестве отвердителя.

Полученные результаты также указывают на хорошую перспективность лежалых портландцементов в качестве главных компонентов отвердителей. Причина их эффективности объясняется тем, что при длительном нахождении портландцемента на открытом воздухе значительная часть трехкальциевого силиката переходит в двухкальциевый гидросиликат, а основная часть двухкальциевого силиката остается неизменной. В результате активность отвердителя по отношению к ЖС снижается до оптимальных значений, а водостойкость сухого гидрогеля не изменяется или даже возрастает, благодаря большей однородности гидрогеля. В частности, система «ЖС – БПЦЛ – CaO» демонстрирует наивысшую водостойкость конечного материала, по сравнению со всеми другими исследованными системами. Почти такой же результат дает замена негашеной извести на хлорид кальция или эстрих-гипс, однако первая из этих систем неустойчива, склонна к коагуляции, и образцы получаются неоднородными, а реологические свойства второй системы сильно зависят от содержания в эстрих-гипсе оксида кальция. Впрочем, и сами лежалые цементы характеризуются сильными различиями по составу и свойствам, что может ограничить их использование в данной технологии.

Таким образом, результаты настоящей работы демонстрируют принципиальную возможность полной замены кремнефторида натрия в составе сырьевой смеси для производства щелочносиликатного утеплителя на многокомпонентные отвердители на основе силикатов кальция. Представленные данные свидетельствуют о высокой эффективности таких отвердителей в технологическом и экологическом отношениях. Примененный в данной работе спектрофотометрический молибдатный метод анализа хода реакции дает ценную информацию

о химическом механизме процесса и может использоваться в целях оптимизации технологии производства утеплителей данного типа.

ЛИТЕРАТУРА

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. «Машиностроение», М., 1979, 255 с.
3. Сидоров В.И., Малявский Н.И., Покидько Б.В. Получение эффективных водостойких утеплителей путем холодного вспенивания композиций жидкого стекла с некоторыми минеральными вяжущими // Известия ВУЗов, сер. «Строительство», 2003, №11, С. 55-60.
4. Caijun Shi, Fernandez Jimenez A., Palomo A. New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement // Cement and Concrete Research, 2011, V. 41, Pp. 750-763. doi: 10.1016/j.cemconres.2011.03.016.
5. Евстифеев Е.Н., Савускан Т.Н. Химическая обработка керамических жидкостекольных форм // Современные наукоемкие технологии, 2012, №9, С. 57-58. Режим доступа: <http://www.top-technologies.ru/ru/article/view?id=30917>.
6. Tawatchai Tho-in, Vanchai Sata, Prinya Chindaprasirt, Chai Jaturapitakkul. Pervious high-calcium fly ash geopolymer concrete // Construction and Building Materials, 2012, V. 30, Pp. 366-371. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2011.12.028.
7. Zellmann H.-D., Kaps Ch. Chemically Modified Water-Glass Binders for Acid-Resistant Mortars // Journal of the American Chemical Society, 2006, V. 89, Pp. 1369-1372. doi: 10.1111/j.1551-2916.2005.00887.x.
8. High-Strength Geopolymer Using Fine High-Calcium Fly Ash / P. Chindaprasirt, T. Chareerat, S. Hatanaka, T. Cao // Journal of Materials in Civil Engineering, 2011, V. 23, Pp. 264-270. doi: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000161.
9. Гришина А.Н., Королев Е.В. Прочность жидкостекольных композитов, отвержденных ферроборовым шлаком // Строительные материалы, 2012, № 6, С. 66-68.
10. Ridzuan A.R.M., Khairulniza A.A., Arshad M.F. Effect of Sodium Silicate Types on the High Calcium Geopolymer Concrete // Materials Science Forum, 2014, V. 803, Pp. 185-193. doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.803.185.
11. Prabha V.C., Revathi V. Mechanical Properties of High Calcium Flyash Geopolymer Concrete // International Journal of Earth Sciences and Engineering, 2016, V. 9, No. 3, Pp. 21-25.
12. Малявский Н.И., Зверева В.В. Кальций-силикатные отвердители жидкого стекла для получения водостойких щелочносиликатных утеплителей // Интернет-вестник ВолгГАСУ сер. Политематическая, вып. 2(38) – 2015, Ст. 5. Режим доступа: <http://www.vestnik.vgasu.ru/>.
13. Айлер Р.К. Химия кремнезема. Пер. с англ. Л.Т. Журавлева. Ч. 1 – М.: Мир, 1982, 416 с.
14. Maliavski N., Tchekounova E., Dushkin O. Silica fibers obtained from aminosilicate solutions with a reversible spinnability // Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1994, V. 2, Issue 1-3. Pp. 503-506. doi: 10.1007/BF00486298.

Maliavski Nikolai Ivanovich

National research Moscow state university of civil engineering, Moscow, Russia
E-mail: nikmal08@yandex.ru

Zhuravlova Olga Igorevna

Corporation «SIIG», Dnipro, Ukraine
E-mail: ol.ig.zh@gmail.com

On the possibility of replacing fluorosilicate hardeners of water glass with calcium-silicate ones in the technology of obtaining alkali-silicate heat insulators

Abstract. In recent years, the production of alkali-silicate heat insulators has increased significantly. The technology of production of such materials always involves the use of hardeners of water glass (WG). Most often, sodium hexafluorosilicate is used in this role, which, however, is highly toxic. The article presents the results of the investigation of the chemical mechanism of the curing and water-hardening action of alternative curing agents on the base of calcium silicates. The effects of three pure calcium silicates (α -wollastonite, belite, alite), as well as materials with a high content of these silicates (blast furnace slag, alitic Portland cement, and overdue Portland cements), were studied. The chemical composition of hardeners was determined by the method of atomic emission spectrometry and thermogravimetry, the curing process was monitored by the method of spectrophotometric molybdate analysis. The technological parameters of the process, namely the setting time and the water resistance of the final product, were also measured.

The results of molybdate analysis show that in all investigated systems the compositions of the silicon-oxygen anions in the hydrogels formed during setting, are characterized by considerable heterogeneity, as well as in initial WG. Nevertheless, the authors have shown that curing of liquid glass by Na_2SiF_6 is accompanied by the polymerization of silicate structures, and in the case of calcium-silicate hardeners by their depolymerization.

The authors show that the most promising substitutes for Na_2SiF_6 in WG-based systems, are dicalcium (β - C_2S) and tricalcium (C_3S) silicates. In order to obtain optimal setting times and water resistance values of the final material, it is necessary to add a curing and water hardening activator to C_2S , for example, CaO . On the contrary, it is desirable to incorporate a curing inhibitor, for example, polysilicic acid, into the alitic hardener. Due to the high cost of synthetic C_2S and C_3S , inexpensive natural or industrial mixtures containing these silicates can be used as hardeners. In all these cases, a higher water resistance of the final product may be achieved than when using the sodium hexafluorosilicate hardener.

Keywords: alkali-silicate heat insulators; water glass; hardeners; calcium silicates; sodium hexafluorosilicate; molybdate analysis; molecular weight distribution; polycondensation; water resistance