

5. Нестеров Д. П., Макаров Д. В., Калинин В. Т. Взаимодействие оксида и силикатов магния с гидродифторидом аммония // Журнал неорганической химии. – 2006. – Т. 51, № 5. – С. 780–784.
6. Пат. 2171226 Российская Федерация, МПК C01F7/44. Способ получения глинозема / Моисеенко В. Г., Римкевич В. С. – № 99127179/12; заявл. 28.12.99; опубл. 27.07.01, Бюл. № 21.
7. Пат. 2048559 Российская Федерация, МПК C22B34/14. Способ переработки циркониевого концентрата / Мельниченко Е. И., Эпов Д. Г., Гордиенко П. С. [и др.]. – № 93029836/02; заявл. 15.06.93; опубл. 20.11.95, Бюл. № 32.
8. Пат. 2264478 Российская Федерация, МПК C22B34/12. Способ переработки титанкремнийсодержащих концентратов / Федун М. П., Баканов В. К., Пастихин В. В. [и др.]. – № 2004115725/02; заявл. 26.05.04; опубл. 20.11.05, Бюл. № 32.
9. Раков Э. Г. Фториды аммония. – М.: ВИНТИ, 1988. – 156 с.

## REFERENCES

1. D'yachenko A. N., Andreev A. A., Buynovskiy A. S., et al. Processing of aluminosilicate ores by the fluoride method. *Novye ognepury*, 2006, no. 5, pp. 8–11 (in Russian).
2. Mel'nichenko E. I. *Ftoridnaya pererabotka redkometall'nykh rud Dal'nego Vostoka* [Fluoride processing of rare metal ores of the Far East]. Vladivostok: Dal'nauka, 2002, 268 p (in Russian).
3. Mel'nichenko E. I., Eпов D. G., Krysenko G. F., et al. Desilication processes in processing and concentrating of mineral raw materials by ammonium hydrofluoride. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 1996, vol. 49, no. 8, pp. 1248–1251 (in Russian).
4. Nesterov D. P. Regularities of minerals behavior in fluorination reactions. *Mineralogiya tekhnogeneza-2006*. Miass: IMin Uro RAN, 2006, pp. 348–355 (in Russian).
5. Nesterov D. P., Makarov D. V., Kalinnikov V. T. Interaction of magnesium oxide and silicates with ammonium hydrodifluoride. *Zhurnal neorganicheskoy khimii*, 2006, vol. 51, no. 5, pp. 780–784 (in Russian).
6. Patent RF 2171226. *Sposob polucheniya glinozema* [Method for alumina production]. Moiseenko V. G., Rimkevich V. S. Declared 28.12.99. Published 27.07.01. Bulletin no. 21 (in Russian).
7. Patent RF 2048559. *Sposob pererabotki tsirkonievogo kontsentrata* [Method for zirconium concentrate processing]. Mel'nichenko E. I., Eпов D. G., Gordienko P. S., et al. Declared 15.06.93. Published 20.11.95. Bulletin no. 32 (in Russian).
8. Patent RF 2264478. *Sposob pererabotki titankremniysoderzhashchikh kontsentratov* [Method for titanium-siliconcontaining concentrates processing]. Fedun M. P., Bakanov V. K., Pastikhin V. V., et al. Declared 26.05.04. Published 20.11.05. Bulletin no. 32 (in Russian).
9. Rakov E. G. *Ftoridy ammoniya* [Ammonium fluorides]. Moscow: VINITI, 1988, 156 p (in Russian).

## ЗАВИСИМОСТЬ РЕАКЦИОННОЙ И ВСПЕНИВАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ КОМПОЗИЦИЙ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПОРООБРАЗОВАТЕЛЕЙ ЯЧЕИСТОГО ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННОГО СТРОИТЕЛЬНОГО СТЕКЛОМАТЕРИАЛА ОТ ИХ СООТНОШЕНИЯ И СВОЙСТВ

**В. А. Смолий, А. С. Косарев, Е. А. Яценко, Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М. И. Платова, Ростовская обл., г. Новочеркасск**

**Ключевые слова:** ресурсосбережение, ячеистый теплоизоляционный строительный стекломатериал, органические и неорганические порообразователи, реакционная и вспенивающая способность

**Key words:** resource-saving, cellular heat-insulating construction glass material, organic and inorganic porous steam generators, reaction and foaming ability

В настоящее время известно более 300 технологий утилизации и переработки золошлаковых отходов ТЭС, разработаны некоторые теоретические и практические основы извлечения полезных элементов из золошлаковых отходов и широкого применения золы ТЭС в строительной индустрии – для производства искусственного пористого заполнителя, глинозольного керамзита, зольного гравия. Появилась возможность использовать практически

любые золы, получаемые при сжигании различных видов углей. Установлена эффективность введения до 20–30% золы взамен цемента при изготовлении бетонов и растворов. Золошлаковые отходы находят применение при изготовлении силикатного кирпича, в качестве отошающих и выгорающих добавок в производстве керамических изделий и при получении зольной керамики [1]. Таким образом, золошлаковые отходы тепловых электростанций представляют собой достаточно ценный, перспективный и вместе с тем относительно дешевый сырьевой материал для промышленности строительных материалов. В связи с этим разработка технологии производства ячеистого теплоизоляционного строительного стекломатериала на основе золошлаковых отходов тепловых электростанций и исследование формирования его пористой структуры весьма актуальны.

Для выявления зависимости реакционной и вспенивающей способности композиций органических (глицерин) и неорганических (жидкое стекло, углеродные и карбонатные материалы) порообразователей от их соотношения и свойств был разработан ряд составов на основе данных порообразователей и их смесей (табл. 1). Состав шихты (в мас. %): золошлак Новочеркасской ГРЭС 20, стеклобой 70, порообразователь 10 [2]. В качестве порообразователей [3–6] были выбраны: композиция «жидкое стекло – глицерин» (жидкое стекло – 4 мас. %, глицерин – 4 мас. %, вода – 2 мас. %), мел, антрацит, графит и их смеси.

Т а б л и ц а 1

Составы первичных порообразователей и их смесей

Номер состава	Содержание первичного порообразователя, мас. %			
	антрацит	мел	композиция «жидкое стекло – глицерин»	графит
1.1	10,00	–	–	–
1.2	–	10,00	–	–
1.3	–	–	10,00	–
1.4	–	–	–	10,00
1.5	3,33	3,33	3,33	–
1.6	3,33	–	3,33	3,33
1.7	5,00	5,00	–	–
1.8	–	5,00	5,00	–
1.9	5,00	–	5,00	–
1.10	5,00	–	–	5,00
1.11	–	–	5,00	5,00

Подготовка образцов и проведение исследований включали в себя следующие стадии: 1) смешивание шихты с введением порообразователей разработанных составов 1.1–1.11; 2) формование образцов заданных размеров (20x20x20 мм; 8 см<sup>3</sup>) и массы (10 г); 3) термическая обработка серий сформованных образцов (по шесть образцов каждого состава в серии) при температуре вспенивания 850, 875, 900 и 925 °С; 4) распиливание надвое одного вспененного образца из каждой серии с целью установления внутренней структуры; 5) опилка оставшихся пяти вспененных образцов из каждой серии до придания им формы прямоугольного параллелепипеда; 6) измерение геометрических размеров и массы опиленных образцов; 7) расчет плотности и объема образцов, определение средней плотности и объема каждой серии образцов; 8) расчет коэффициента вспенивания (КВ) и коэффициента реакционной способности (коэффициента поризации КП). Внутренняя структура образцов представлена в табл. 2 и 3.

Влияние вида и количества порообразователей на вспенивающую способность оценивали с помощью КВ – параметра, показывающего, во сколько раз увеличился объем образца после термической обработки. Для этого линейные размеры образцов до и после обработки измеряли штангенциркулем, после чего рассчитывали их объемы. КВ определяли по формуле (1) на основе средних значений объема, полученных в каждой серии образцов:

$$КВ_T = \frac{V_K^T}{V_H}, \quad (1)$$

где  $V_K^T$  – конечный объем образца после термической обработки при температуре вспенивания  $T$ , см<sup>3</sup>;  $V_H$  – начальный объем образца до термической обработки (8 см<sup>3</sup>).

Внутренняя структура образцов 1.1–1.6 (одинарные и тройные смеси; М 1:1)













































Номер состава					
1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6
<i>Температура синтеза 850 °С</i>					
					
<i>Температура синтеза 875 °С</i>					
					
<i>Температура синтеза 900 °С</i>					
					
<i>Температура синтеза 925 °С</i>					
					

Таблица 3

Внутренняя структура образцов 1.7–1.11 (двойные смеси; М 1:1)

Номер состава				
1.7	1.8	1.9	1.10	1.11
<i>Температура синтеза 850 °С</i>				
				
<i>Температура синтеза 875 °С</i>				
				
<i>Температура синтеза 900 °С</i>				
				
<i>Температура синтеза 925 °С</i>				
				

Результаты определений (табл. 4) показывают, что наилучшим типом порообразователя является композиция «жидкое стекло – глицерин», позволяющая получить образцы с КВ = 5–6, т. е. после термообработки объем образцов возрастает в 5–6 раз. Наихудшую вспенивающую способность демонстрируют образцы на основе графитового порообразователя (КВ ≈ 1) – образцы практически не увеличиваются в объеме.

Т а б л и ц а 4

Средний объем образцов и КВ составов 1.1–1.11

Номер состава	Средний объем образцов, см <sup>3</sup>				КВ			
	V <sub>к</sub> <sup>850</sup>	V <sub>к</sub> <sup>875</sup>	V <sub>к</sub> <sup>900</sup>	V <sub>к</sub> <sup>925</sup>	КВ <sub>850</sub>	КВ <sub>875</sub>	КВ <sub>900</sub>	КВ <sub>925</sub>
1.1	11,28	11,29	11,11	11,04	1,41	1,41	1,39	1,38
1.2	14,38	14,28	12,30	14,20	1,80	1,78	1,54	1,77
1.3	43,21	48,38	40,01	33,97	5,40	6,05	5,00	4,25
1.4	7,60	7,80	7,41	6,84	0,95	0,98	0,93	0,85
1.5	15,74	18,37	18,50	13,86	1,97	2,30	2,31	1,73
1.6	9,17	10,27	9,68	8,02	1,15	1,28	1,21	1,00
1.7	11,11	11,58	11,29	9,20	1,39	1,45	1,41	1,15
1.8	17,64	22,95	21,96	17,78	2,21	2,87	2,75	2,22
1.9	20,23	21,14	18,82	16,10	2,53	2,64	2,35	2,01
1.10	7,07	7,60	7,22	6,60	0,88	0,95	0,90	0,83
1.11	7,98	7,34	7,77	6,22	1,00	0,92	0,97	0,80

Различные виды порообразователей обуславливают образование разных типов пористости, поэтому установить тип пористости разрабатываемых материалов на основе смесей нескольких порообразователей невозможно. Затруднено также определение методом кипячения реакционной способности, т. е. количества непрореагировавших и качества прореагировавших участков образца. В связи с этим влияние вида и количества первичных порообразователей на реакционную способность материала оценивали с учетом результатов визуального определения полноты реакции по наличию непрореагировавших спеченных участков в объеме материала (см. табл. 2 и 3), а также с использованием КП, показывающего, во сколько раз уменьшилась плотность образца после термической обработки за счет реакций порообразования.

После определения плотности образцов до и после обработки рассчитывали КП по формуле (2) на основе средних значений плотности, полученных в каждой серии образцов:

$$КП_T = \frac{\rho_H}{\rho_K^T}, \quad (2)$$

где  $\rho_H$  – начальная плотность образца до термической обработки;  $\rho_H = m_H/V_H = 10 \cdot 10^{-3}/8 \cdot 10^{-6} = 1250 \text{ кг/м}^3$ ;  $\rho_K^T$  – конечная плотность образца после термической обработки при температуре вспенивания  $T$ ,  $\text{кг/м}^3$ .

Результаты определений приведены в табл. 5.

Т а б л и ц а 5

Средняя плотность образцов и КП составов 1.1–1.11

Номер состава	Средняя плотность образцов, кг/м <sup>3</sup>				КП			
	$\rho_K^{850}$	$\rho_K^{875}$	$\rho_K^{900}$	$\rho_K^{925}$	КП <sub>850</sub>	КП <sub>875</sub>	КП <sub>900</sub>	КП <sub>925</sub>
1.1	798	818	791	838	1,57	1,53	1,58	1,49
1.2	688	657	705	667	1,82	1,90	1,77	1,87
1.3	227	202	226	179	5,52	6,18	5,54	6,98
1.4	1249	1226	1228	1274	1,00	1,02	1,02	0,98
1.5	612	537	518	533	2,04	2,33	2,41	2,35
1.6	1002	914	927	899	1,25	1,37	1,35	1,39
1.7	850	843	879	937	1,47	1,48	1,42	1,33
1.8	530	434	417	425	2,36	2,88	2,99	2,94
1.9	482	453	494	506	2,59	2,76	2,53	2,47
1.10	1404	1291	1293	1264	0,89	0,97	0,97	0,99
1.11	1234	1292	1206	1288	1,01	0,97	1,04	0,97

В зависимости от плотности все образцы можно разделить на четыре группы: 1) образцы плотностью более 1000 кг/м<sup>3</sup>; 2) образцы плотностью 700–1000 кг/м<sup>3</sup>; 3) образцы плотностью 400–700 кг/м<sup>3</sup>; 4) образцы плотностью менее 400 кг/м<sup>3</sup>.

Все образцы первой группы (составы 1.4, 1.10, 1.11) содержат от 5 до 10 мас. % графита. Для них характерно почти полное отсутствие вспенивания, они представляют собой плотный спек (плотность образцов достигает 1200 кг/м<sup>3</sup> и более).

Образцы второй группы также содержат графит (состав 1.6). Кроме того, в эту группу входят образцы на основе антрацита (составы 1.1, 1.7). Хотя антрацит и демонстрирует лучшие показатели порообразования (700–800 кг/м<sup>3</sup>), чем графит (1200–1300 кг/м<sup>3</sup>), при термической обработке в середине также образуется плотный спек, значительно повышающий плотность образцов и ухудшающий изоляционные свойства.

В образцах третьей группы присутствует антрацит (состав 1.9), однако в качестве основного порообразователя используется преимущественно мел (составы 1.2, 1.5, 1.8). Безусловно, мел является лучшим, чем графит и антрацит, порообразователем, образует более однородную и бездефектную структуру, однако размер и распределение пор обуславливают недостаточные показатели плотности.

Наконец, к четвертой группе относится только состав 1.3, порообразование в котором осуществляется исключительно за счет композиции «жидкое стекло – глицерин». Образцы на ее основе обладают наилучшей структурой с равномерно распределенными порами примерно одинакового размера, без дефектов и неоднородностей.

Таким образом, состав 1.3 на основе порообразующей композиции «жидкое стекло – глицерин» обеспечивает наилучшие показатели реакционной способности. КП образцов, полученных с использованием данного состава, изменяется в диапазоне 5,5–7, что соответствует приблизительно шестикратному снижению плотности. В образцах отсутствуют непрореагировавшие участки, а структура, образующаяся в процессе термической обработки, отличается чрезвычайно высокой стабильностью.

Результаты проведенных исследований позволяют сделать следующие выводы:

оба вида углеродных порообразователей (графит и антрацит) продемонстрировали практически полное отсутствие пористой структуры (плотность соответственно свыше 1200 и 800 кг/м<sup>3</sup>, КВ и КП ≈ 1). Комплекс этих параметров делает их непригодными для разрабатываемой технологии;

мел как карбонатный порообразователь обеспечил средние результаты вспенивания. Плотность образцов, полученных с его применением, составила 400–700 кг/м<sup>3</sup>, что все же является неудовлетворительным показателем. Кроме того, размер и распределение пор, обусловившие КВ и КП около двух, также не удовлетворяли предъявляемым требованиям;

наилучшим порообразующим составом признана композиция «жидкое стекло – глицерин». Образцы на ее основе характеризовались плотностью примерно 200 кг/м<sup>3</sup>, КВ и КП 5–6 и крупными равномерно распределенными порами (признак хороших изоляционных свойств);

плотность и равномерность структуры материала напрямую связаны с видом и количеством вводимых порообразующих компонентов. Введение антрацита и графита стабильно приводило к образованию спекшейся сердцевин, причем чем большее количество порообразователя вводилось, тем больше был ее объем. Снижение плотности составов 1.5 и 1.6 связано с уменьшенным (3,33 мас. %) количеством соответственно антрацита и графита. За счет этого данные составы можно отнести к группам более низкой плотности;

наилучшие показатели образцов на основе композиции «жидкое стекло – глицерин» объясняются главным образом двумя факторами: 1) температура горения глицерина (органического спирта) исключает возможность неполного его сгорания при температуре более 800 °С; 2) нахождение смеси в жидком состоянии обеспечивает возможность образования без дополнительного измельчения равномерно распределенных капель, способствующих гомогенизации структуры.

Следовательно, оптимальным порообразователем для синтеза ячеистых стекломатериалов является композиция, представляющая собой сочетание органического (глицерин) и неорганического (жидкое стекло) порообразователей в равных соотношениях (в мас. %): жидкое стекло 4, глицерин 4, вода 2.

*Данная научно-исследовательская работа выполнена в ЮРГПУ (НПИ) в рамках стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам, осуществ-*

ляющим перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики, на 2015–2017 годы, № СП-1219.2015.1 (Смолий В. А.), тема «Разработка технологии производства эффективного энергосберегающего ячеистого теплоизоляционного строительного стекломатериала».

## ЛИТЕРАТУРА

1. Смолий В. А. Разработка ресурсосберегающей технологии теплоизоляционного ячеистого золошлакового стекла строительного назначения: дис. ... канд. техн. наук. – СПб., 2012. – 165 с.
2. Ресурсосберегающая технология теплоизоляционно-декоративного стеклокомпозиционного материала на основе золошлаковых отходов / Е. А. Яценко, А. П. Зубехин, В. А. Смолий [и др.] // Стекло и керамика. – 2015. – № 6. – С. 34–38.
3. Пеностекло / А. И. Шутов, П. А. Воля, В. И. Мосьпан [и др.]. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2009. – 108 с.
4. Демидович Б. К. Пеностекло. – Минск: Наука и техника, 1975. – 248 с.
5. Кетов А. А., Толмачев А. В. Пеностекло – технологические реалии и рынок // Строительные материалы. – 2015. – № 1. – С. 17–23.
6. Шилл Ф. Пеностекло (производство и применение). – М.: Стройиздат, 1965. – 309 с.

## REFERENCES

1. Smoliy V. A. *Razrabotka resursosberegayushchey tekhnologii teploizolyatsionnogo yacheistogo zoloshlakovogo stekla stroitel'nogo naznacheniya* [Development of resource-saving technology of heat-insulating cellular ash-slag glass of construction appointment]. Cand. techn. sci. diss. St. Petersburg, 2012, 165 p (in Russian).
2. Yatsenko E. A., Zubekhin A. P., Smoliy V. A., et al. Resource-saving technology of heat-insulating decorative glass composite material on the basis of ash-slag waste. *Steklo i keramika*, 2015, no. 6, pp. 34–38 (in Russian).
3. Shutov A. I., Volya P. A., Mos'pan V. I., et al. *Penosteklo* [Foam glass]. Belgorod: Izd-vo BGTU, 2009, 108 p (in Russian).
4. Demidovich B. K. *Penosteklo* [Foam glass]. Minsk: Nauka i tekhnika, 1975, 248 p (in Russian).
5. Ketov A. A., Tolmachev A. V. Foam glass – technological realities and market. *Stroitel'nye materialy*, 2015, no. 1, pp. 17–23 (in Russian).
6. Shill F. *Penosteklo (proizvodstvo i primeneniye)* [Foam glass (production and use)]. Moscow: Stroyizdat, 1965, 309 p (in Russian).

## СТЕПЕНЬ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ И ЩЕЛОЧНОСТЬ ЖИДКИХ СТЕКОЛ

**Н. К. Иванов, К. С. Иванов\*, С. С. Радаев,**

**Тюменский государственный архитектурно-строительный университет**

**\*Институт криосферы Земли СО РАН, г. Тюмень**

**Ключевые слова:** жидкое стекло, полимеризация, полимерный состав

**Key words:** water glass, polymerization, polymer composition

Жидкие стекла широко используются в производстве строительных материалов как в качестве воздушного вяжущего, так и в виде щелочных затворителей в композициях на основе алюмосиликатных составляющих. Качество получаемых при этом изделий во многом зависит от особенностей превращений жидкого стекла в условиях изготовления материалов и химизма процессов его взаимодействия с компонентами композиции. Особую роль такие затворители играют при изготовлении шлакощелочных вяжущих, что позволяет значительно повысить механическую прочность бетонов и улучшить другие их свойства. Как показали исследования сотрудников школы В. Д. Глуховского, это связано с формированием в структуре твердеющей смеси, наряду с обычными новообразованиями гидравлических вяжущих, щелочных гидроалюмосиликатов с цеолитовыми структурами и поликремниевых кислот [1, 2]. Характер возникающих при этом образований и кинетика процессов их последующего структурообразования существенно зависят от полимерного состава силикатных анионов и концентрации ионов  $\text{OH}^-$  в жидком стекле.