

ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ ДОБАВОК НА СРЕДНЮЮ ПЛОТНОСТЬ И ХАРАКТЕР ПОРИСТОСТИ КРЕМНЕПОРА

Сланевский С.И. (Одесская государственная академия строительства и архитектуры, г. Одесса)

Исследовано влияние минеральных добавок на среднюю плотность и характер пористости кремнепора. Средняя плотность и характер пористости кремнепора в значительной степени зависят от вида и содержания минеральных добавок.

В проведенных исследованиях использовали следующие исходных сырьевых материалов: в качестве активного кремнезема – один из видов техногенного вяжущего – высококремнезёмистое щелочное стекло (ВКЩС) Львовского изоляторного завода с кремнезёмным модулем 10,8, предельной крупностью зерен 2,5 мм, плотностью 2,305 г/см³, предварительно измельченное в шаровой мельнице до удельной поверхности 600 м²/кг; в качестве активатора вяжущего каустическую соду (NaOH) плотностью 2,13 г/см³ в твердом состоянии; минеральные добавки и водопроводную воду.

ВКЩС рассматривалось как модельный техногенный продукт с малым содержанием примесей, на котором отрабатывались степень и характер влияния, а также допустимое содержание исследуемых минеральных добавок.

В дальнейшем, зная предельно допустимое содержание минеральных добавок и химический состав кремнистой породы, можно судить о её пригодности в качестве вяжущего кремнепора.

В качестве минеральных добавок использовали: железный сурик (СЖ) Fe₂O₃ плотностью 5,25 г/см³; свинцовый сурик (СС) PbO α-модификация с плотностью 9,51 г/см³; морскую ракушку (РМ) состоящую на 99,9 % из кальцита CaCO₃ плотностью 2,71 г/см³, предварительно измельченную в шаровой мельнице до удельной поверхности 600 м²/кг; комплексную минеральную добавку в виде глины (Г), используемой в производстве керамзита на Одесском керамзитовом заводе с химическим составом, представленным в таблице 1.

Известно, что оксиды железа, калия и натрия, содержащиеся в глине, в производстве керамических изделий (керамзита, кирпича, плитки) являются плавнями, снижающими температуру обжига этих изделий. Судя по химическому анализу глины, суммарное содержание оксидов

железа и щелочных металлов соответственно составляет $\text{Fe}_2\text{O}_3 + (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) = 4,2 + 5,8 = 10\%$, в то время как суммарное содержание нежелательных примесей $\text{CaO} + \text{MgO} = 4,34 + 2,34 = 6,7\%$.

Таблица 1. Химический состав глины, в % по массе

| Химическая формула соединения | | | | | | | | |
|-------------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------|--------------|--|----------------|---------------|-------|
| SiO_2 | Al_2O_3 | Fe_2O_3 | CaO | MgO | $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ | TiO_2 | SO_3 | п.п.п |
| 53,87 | 15,29 | 5,79 | 4,34 | 2,34 | 4,19 | 0,72 | 0,14 | 13,32 |

Исследования проводили на образцах-кубах с ребром 7 см. При неизвестном коэффициенте вспучивания для предотвращения переливания кремнепоровой смеси за борта формы объём кремнепоровой смеси в расчёте на одну ячейку формы был принят равным 0,3 её объёма и составлял 0,1 л.

Содержание добавок изменялось в интервале от 0 до 10 % с шагом 1 %. Содержание каустической соды и водотвёрдое отношение на первом этапе не варьировалось, было принято постоянным и соответственно составляло: $\text{NaOH} = 22\%$; $\text{В/Т} = 0,32$ (Табл. 2).

Таблица 2. Расходы компонентов сырьевой смеси

| № состава | Параметры состава | | | Состав, г/0,1 л | | | |
|-----------|-------------------|--------------|------------|-----------------|---------|---------------|------|
| | $\text{NaOH}, \%$ | В/Т | Добавка, % | Стекло | Добавка | NaOH | Вода |
| 1 | 22 | 0,32 | 0 | 112,8 | 0 | 31,8 | 36,1 |
| 2 | 22 | 0,32 | 1 | 111,9 | 1,1 | 31,6 | 36,2 |
| 3 | 22 | 0,32 | 2 | 111,1 | 2,3 | 31,3 | 36,3 |
| 4 | 22 | 0,32 | 3 | 110,2 | 3,4 | 31,1 | 36,3 |
| 5 | 22 | 0,32 | 4 | 109,3 | 4,6 | 30,8 | 36,4 |
| 6 | 22 | 0,32 | 5 | 108,3 | 5,7 | 30,6 | 36,5 |
| 7 | 22 | 0,32 | 6 | 107,4 | 6,9 | 30,3 | 36,6 |
| 8 | 22 | 0,32 | 7 | 106,5 | 8,0 | 30,0 | 36,7 |
| 9 | 22 | 0,32 | 8 | 105,6 | 9,2 | 29,8 | 36,7 |
| 10 | 22 | 0,32 | 9 | 104,7 | 10,4 | 29,5 | 36,8 |
| 11 | 22 | 0,32 | 10 | 103,8 | 11,5 | 29,3 | 36,9 |

Для интенсификации взаимодействия щелочи с активным кремнеземом и перехода сырьевой смеси в пиропластическую массу отформованные образцы помещали в сушильный шкаф, предварительно разогретый до 150°C . Режим термообработки был следующим: 3 ч — подъём температуры до 250°C ; 2 ч — изотермическая выдержка; 4 ч — снижение температуры.

Качество полученного кремнепора оценивали по средней плотности и характеру пористости. При определении средней плотности использовались образцы с горбушами. Объём образцов определяли по объёму

вытесненного песка в виброуплотнённом состоянии по специальной методике.

По полученным результатам, которые приведены в таблице 3, построена графическая зависимость средней плотности кремнепора от содержания минеральных добавок (рис. 1).

Таблица 3. Средняя плотности кремнепора с минеральными добавками

| Содержание добавки, % | Средняя плотность кремнепора, кг/м ³ , с добавками | | | |
|-----------------------|---|------|-----|-----|
| | Г | PM | СЖ | СС |
| 0 | 763 | 763 | 763 | 763 |
| 1 | 826 | 533 | 346 | 462 |
| 2 | 923 | 579 | 406 | 472 |
| 3 | 818 | 801 | 504 | 398 |
| 4 | 882 | 1506 | 555 | 432 |
| 5 | 726 | 968 | 463 | 423 |
| 6 | 811 | 1131 | 318 | 371 |
| 7 | 927 | 1245 | 380 | 380 |
| 8 | 752 | 939 | 398 | 361 |
| 9 | 895 | 1016 | 512 | 449 |
| 10 | 992 | 1767 | 423 | 399 |

Средняя плотность кремнепора в эксперименте изменяется в интервале от 318 до 1400 кг/м³. Минимальная средняя плотность наблюдается в кремнепоре с 6-процентным содержанием железного сурика, а максимальная – в кремнепоре с 10-процентной добавкой ракушки.

Полученную низкую среднюю плотность кремнепора с добавкой железного сурика можно объяснить тем, что, оксид железа является плавнем. Высокая средняя плотность кремнепора с добавкой морской ракушки является следствием нейтрализации гидроксида и гидросиликата натрия карбонатом кальция.

Анализ построенных зависимостей, в частности, так называемых линий тренда, построенных по математическим моделям в результате статистической обработки полученных результатов по каждой из рассматриваемых добавок, свидетельствует о том, что с повышением содержания как железного, так и свинцового сурика средняя плотность кремнепора понижается: с 530 до 400 кг/м³ – для железного сурика, и с 550 до 350 кг/м³ – для свинцового сурика.

С повышением добавки, как глины, так и молотой ракушки, средняя плотность кремнепора повышается. Усреднённая степень повышения средней плотности, определяемая по линиям тренда, составляет: для

глины 100 кг/м^3 – от 800 до 900 кг/м^3 , для ракушки 630 кг/м^3 – от 700 до 1330 кг/м^3 .

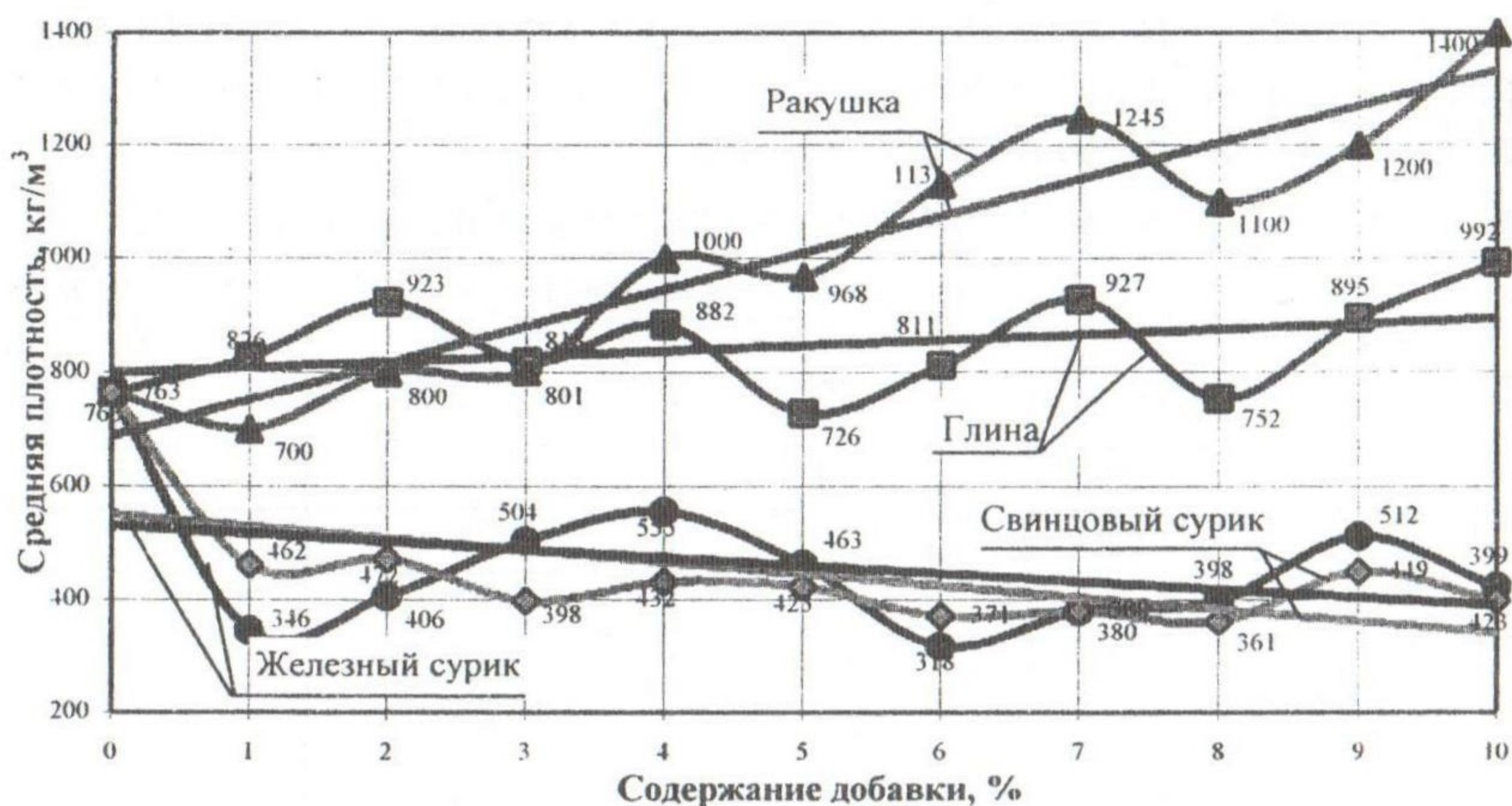


Рисунок 1. Зависимость средней плотности от содержания добавок

Для изучения характера пористости кремнепора полученные образцы, после испытания на среднюю плотность, разрезались в вертикальном положении и сканировались.

Характер пористости кремнепора с добавкой глины зависит от её содержания. При содержании глины от 0 до 3 % (Рис. 2) в верхней части образца наблюдаются макропустоты, которые с повышением содержания добавки уменьшаются в своём объёме. Образование макропустот в верхней части образца свидетельствует о том, что процессы вспучивания и твердения десинхронизированы, причём вспучивания кремнепора значительно опережает процесс твердения.



Рис. 2. Характер пористости кремнепора с содержанием глины 1%

С содержанием добавки глины от 4 до 10 % кремнепор характеризуется мелкопористой структурой с равномерным характером распределения пор. Средняя плотность такого кремнепора изменяется в интервале от 880 до 990 кг/м^3 .

Кремнепор с добавкой молотой ракушки по характеру пористости аналогичен кремнепору с добавкой глины. При содержании ракушки

от 0 до 3 % в верхней части образца также наблюдаются макропустоты, вследствие десинхронизации процессов вспучивания и твердения. Однако по своему объёму они значительно меньше, чем у кремнепора с добавкой глины и при содержании ракушки 2 – 3 % они находятся преимущественно в зоне «горбуши».

С повышением содержания добавки ракушки от 4 до 10 % кремнепор также характеризуется равномерным характером распределения пор и мелкопористой структурой. Средняя плотность такого кремнепора изменяется в интервале от 1000 до 1400 кг/м³.

Кремнепор с добавкой свинцового сурика по характеру пористости, значительно отличается от других исследуемых минеральных добавок низкой средней плотностью, мелкопористой структурой и равномерным характером распределения пор..

Такое влияния свинцового сурика можно объяснить тем, что в следствие реакции свинцового сурика с гидроксидом и гидросиликатом натрия твердение кремнепора протекает синхронно с процессом вспучивания. Кремнепор с добавкой свинцового сурика по характеру пористости и средней плотности представляет интерес и требует дальнейшего исследования.

Кремнепор с добавкой железного сурика в верхней части образцов всегда содержит макропустоты, выходящие за зону «горбуши» (Рис. 4).

Такое поведение железного сурика связано с тем, что он является катализатором превращения кремнепоровой смеси в пиропластическую массу. При таких условиях отвердевание смеси происходит значительно позже вспучивания, что способствует увеличению объёма макропустот.

Используя железный сурик как катализатор, исследовали возможность замены части гидроксида натрия, как наиболее дорогостоящего компонента, железным суриком через комбинированные добавки – «железный сурик + глина»



NaOH=22 %; В/Т=0,32; добавка СС=2 %

Рис. 3. Характер пористости кремнепора с добавкой свинцового сурика 2 %



NaOH=22 %; В/Т=0,32; добавка ЖС=8 %

Рис. 4. Структура кремнепора с добавкой железного сурика 8 %.

и «железный сурик + молотая ракушка».

Также, исходя из априорной информации, для проверки выдвинутой гипотезы и с целью проверки возможности обеспечения равномерного характера пористости кремнепора с другими добавками, определены 2 экстремальных состава кремнепора, соответствующие максимальной и минимальной средней плотности (табл. 4). Полученная средняя плотность приведена в таблице 5.

Таблица 4. Экстремальные составы кремнепора.

| № № соста- вов | Факторы | | | Параметры состава | | | Расходы составляющих, кг/м ³ или г/л | | | |
|----------------------|----------------|----------------|----------------|-------------------|------|-----------|---|------|---------|------|
| | NaOH | В/Т | Добавка | NaOH, % | В/Т | Добавка % | ВКС | NaOH | Добавка | Вода |
| | X ₁ | X ₂ | X ₃ | | | | | | | |
| 1. | + | + | - | 24 | 0,38 | 2 | 1023 | 323 | 21 | 397 |
| 2. | - | - | + | 20 | 0,3 | 10 | 1079 | 270 | 120 | 360 |

Таблица 5. Средняя плотность кремнепора экстремальных составов

| № соста- вов | Средняя плотность кремнепора, кг/м ³ , с добавками | | | | |
|--------------------|---|-----------------|-----------------|----------------------------------|------------------------------------|
| | Глина ОКЗ | Ракушка молотая | Сурик свинцовый | Сурик железный + глина (50:50 %) | Сурик железный + ракушка (70:30 %) |
| 1. | 437 | 677 | 333 | 296 | Образец разламался при распалубке |
| 2. | 797 | 1471 | 419 | 589 | 941 |

Структурные исследования показали, что в кремнепоре 1-го состава с ожидаемой минимальной средней плотностью с добавкой как глины, так и ракушки в верхней части образца присутствует макропора, выходящая за зону «горбуши». Предположили, что для её устранения необходимо снизить водотвердое отношение с 0,38 до 0,34 и повысить содержание добавки с 2 до 4 % (табл. 6).

Кремнепор 2-го состава с ожидаемой максимальной средней плотностью с добавками глины и ракушки по характеру пористости и средней плотности удовлетворяет предъявляемым требованиям и указанные границы изменения факторов (минимальное содержание NaOH=20 %, минимальное водотвёрдое отношение В/Т=0,3 и максимальное содержание добавки, равное 10 %) могут быть приняты за основу при дальнейших исследованиях.

Кремнепор экстремальных составов с добавкой свинцового сурика характеризуется низкой средней плотностью, мелкопористой структурой и равномерным характером пористости. Для проверки возможности получения ещё более низкой средней плотности повысили NaOH до 28 % и В/Т до 0,42 (табл. 6).

Характер пористости кремнепора с комплексной добавкой «желез-

ный сурик + глина» а также «железный сурик + ракушка» при исследуемых параметрах факторов неоднороден. Требуется дальнейшее уточнение уровней варьирования факторов и изучение характера пористости кремнепоро с комплексной добавкой содержащей также и свинцовый сурик (табл. 6).

Уточнённые параметры состава и полученная средняя плотность кремнепоро приведены в таблице 6.

Таблица 6. Параметры состава, расходы компонентов кремнепоровой смеси и средняя плотность кремнепоро

| № № опы- тов | Вид добавки | Параметры состава | | | Расходы составляющих, г/0,1л | | | | Средняя плотность, кг/м ³ |
|--------------|------------------|-------------------|------|------------|------------------------------|------|---------------|------|--------------------------------------|
| | | NaOH, % | В/Г | Добавка, % | ВКС | NaOH | Добавка | Вода | |
| 1 | СС | 28 | 0,38 | 2 | 98,8 | 38,4 | 2,0 | 38,3 | 447 |
| 2 | | 24 | 0,42 | 2 | 98,2 | 31,0 | 2,0 | 42,1 | 348 |
| 3 | | 28 | 0,42 | 2 | 95,0 | 36,9 | 1,9 | 40,7 | 311 |
| 4 | СС+Г 30:70 | 24 | 0,38 | 4 | 100,6 | 31,8 | 1,26:2,94 | 39,8 | 457 |
| 5 | СС+Г 50:50 | 24 | 0,38 | 4 | 100,6 | 31,8 | 2,1:2,1 | 39,8 | 407 |
| 6 | СС+Г 70:30 | 24 | 0,38 | 4 | 100,6 | 31,8 | 2,94:1,26 | 39,8 | 387 |
| 7 | СЖ+Г 50:50 | 24 | 0,34 | 2 | 106,8 | 33,7 | 1,1:1,1 | 37,0 | 299 |
| 8 | СЖ+Р 50:50 | 24 | 0,34 | 2 | 106,8 | 33,7 | 1,1:1,1 | 37,0 | 436 |
| 9 | СЖ+СС+Г 25:25:50 | 24 | 0,34 | 2 | 106,8 | 33,7 | 0,55:0,55:1,1 | 37,0 | 333 |

При всех исследуемых комбинациях уровней варьирования NaOH и В/Г структура кремнепоро с минимальной 2-процентной добавкой свинцового сурика остаётся стабильной и отличается мелкопористой структурой и равномерным характером распределения пор. При этом достигнуто минимальное значение средней плотности, равное 311 кг/м³, при NaOH=28 %, В/Г=0,42 и СС=2 % (Рис. 5).

Использование свинцового сурика в комплексной добавке «свинцовый сурик + глина» не приводит к дальнейшему снижению средней плотности, но также обеспечивает равномерный характер пористости, заслуживает внимания и требует дополнительного отдельного исследования.

Использования специфических свойств железного сурика как добавки-плавня в комплексе с другими добавками (глиной, ракушкой и



NaOH=28 %, В/Г=0,42, добавка СС=2 %

Рис. 5. Структура кремнепоро с параметрами состава, обеспечивающими минимальную среднюю плотность

свинцовым суриком) не оправдывает себя в связи с тем, что не обеспечивается равномерный характер пористости.

Полученная структура кремнепора свидетельствует о том, что железный сурик не проявляет свойств стабилизатора структуры и поэтому его использование в кремнепоре нецелесообразно.

1. Повышение содержания добавок глины ОКЗ и морской ракушки от 2 до 10 % приводит к повышению средней плотности кремнепора.

2. С повышением содержания добавок железного и свинцового суриков средняя плотность понижается.

3. Мелкопористая структура и равномерный характер распределения пор в кремнепоре достигается при содержании добавки глины и морской ракушки более 4 % и при содержании свинцового сурика более 2 %.

4. Добавка железного сурика в исследуемом диапазоне не является стабилизатором структуры, так как не обеспечивает мелкопористую структуру и равномерный характер распределения пор.

5. Использование железного сурика в комплексе с другими добавками (глиной, ракушкой и свинцовым суриком) по той же причине также не целесообразно.

6. Комплексная добавка свинцового сурика с глиной обеспечивает мелкопористую структуру, равномерный характер распределения пор и относительно низкую среднюю плотность кремнепора.

7. Из всех рассмотренных добавок и их смесевых комбинаций наиболее эффективным является свинцовый сурик, так как при минимальном 2 %-м содержании обеспечивает минимальную среднюю плотность, мелкопористую структуру и равномерный характер распределения пор.

1. Иваненко В.Н. Строительные материалы и изделия из кремнистых пород. Киев, «Будівельник», 1978. – 120 с. 2. Глуховский В.Д., Рунова Р.Ф., Шейнич Л.А., Гелевера А.Г. Основы технологии отделочных тепло- и гидроизоляционных материалов. – К.: Вища школа, 1986. – 303 с. 3. Сланевський С.І., Мартинов В.І. Сировинна суміш пористого камня та спосіб його одержання. Патент України №8060 від 26. 12 1995 р. 4. Slanovsky S.I., Martynov V.I., Stepanenko A.V., Eine L.A. Thermally insulating building material. United States Patent No.: US 6,296,697 B1. 5. Сланевський С.І., Мартинов В.І., Степаненко О.В., Ейне Л.А. Будівельний теплоізоляційний матеріал. Патент України № 40628.