

Закономерности синтеза добавки на основе аморфных алюмосиликатов

В.И. Логанина, К.В. Жегера, А.Д. Рыжов

Пензенский государственный университет архитектуры и строительства

Аннотация: Исследована возможность применения добавки на основе аморфных алюмосиликатов в рецептуре известковых сухих строительных смесях в качестве модифицирующей добавки, которая повысит теплоизоляционные свойства раствора на основе разрабатываемой смеси. Рассмотрено несколько составов алюмосиликатной добавки с различным соотношением сырьевых компонентов. Для определения оптимального режима синтеза исследуемой добавки особое внимание уделялось изменению пористости и прочности при сжатии известкового композита. Подобрано оптимальное содержание алюмосиликатной добавки в составе известкового композита. Проведена оценка степени влияния величины модуля жидкого стекла, применяемого при изготовлении алюмосиликатной добавки, на изменение прочности известкового композита с применением модифицирующей добавки. Исследовалось изменение прочности, плотности и пористости известкового композита в присутствии разрабатываемой добавки в зависимости от температурного режима и продолжительности синтеза аморфных алюмосиликатов. Установлено, что температура и время термообработки алюмосиликатной добавки незначительно влияет на изменение плотности цементного композита. Так же выявлено, что применение добавки на основе аморфных алюмосиликатов в составе известковых сухих строительных смесях приводит к увеличению пористости образцов по сравнению с контрольными образцами (без добавки).
Ключевые слова: аморфные алюмосиликаты, сухие строительные смеси, известь, прочность, синтез, модифицирующие добавки, анализ

Использование в рецептурах сухих строительных смесей (ССС) различных модифицирующих или специальных добавок необходимо для получения заданных технологических и технических характеристик ССС, в основном – повышение прочности и водоудерживающей способности в затворенном растворе после нанесения материала.

Большую часть модифицирующих добавок, применяемых в рецептурах ССС, производят зарубежные фирмы: «EMP1», «Sopro», «Scanmix», «SKW Polymers», Samsung Fine Chemicals, EVONIK, Wacker Chemie AG и др. [1-4].

В последнее время все больше повышается интерес к получению новых алюмосиликатных адсорбентов [5-10]. Получаемые адсорбенты имеют высокую термическую стойкость и при высоких температурах способны удалять катионы металлов из водных растворов, что делает перспективным

их применение для очистки водных и газовых сред на АЭС, а так же предприятиях топливно-энергетического комплекса [11]. Однако вопросы применения аморфных алюмосиликатов в строительной отрасли не освещены и требуют тщательной проработки. Не выявлен механизм взаимодействия синтетических адсорбентов с вяжущим, не установлены закономерности структурообразования композита. Это свидетельствует о целесообразности исследования возможности применения добавок на основе аморфных алюмосиликатов в известковых, гипсовых и цементных композитах.

Алюмосиликатный адсорбент характеризуется наличием свободного пористого пространства, которое представляет собой трехмерный лабиринт из взаимосвязанных расширений и сужений различного размера и формы в виде нано- и микропор, придающих адсорбенту высокую удельную поверхность и способность поглощать различные вещества из жидкостей и газов.

Наличие в структуре адсорбентов аморфных алюмосиликатов делает перспективным их использование в строительстве при разработке известковых, цементных, гипсовых ССС.

Для расширения рынка сырья и снижения поставок импортных добавок исследовалась возможность применения в рецептуре сухих строительных смесей добавки на основе аморфных алюмосиликатов. Синтезируемая добавка получается путем добавления микродисперсных порошков алюминия в натриевое жидкое стекло при температуре 60-90 °С в течение 30-120 минут [12].

Исследовались четыре состава добавки с соотношением компонентов, представленных в таблице 1.

Таблица № 1

Соотношение компонентов для синтеза алюмосиликатной добавки

Номер состава	Соотношение компонентов		
	Алюминиевая пудра ПАП – 1	Жидкое стекло	Вода
1	1	4	7
2	1	8	14
3	1,5	4	7
4	2	6	7

Так как разрабатываемую добавку в дальнейшем предполагается использовать в рецептуре известковой ССС, обладающей теплоизоляционными свойствами, то в качестве критериев для установления оптимального режима синтеза добавки принимались пористость и прочность при сжатии известкового композита.

В работе применялась известь первого сорта с активностью 84,4%. Для изготовления образцов выбрано оптимальное соотношение воды и извести, отношение В/И, равное В/И=1. Зависимость прочности известкового композита с добавкой, синтезируемой по различным режимам, представлена в таблице 2.

Таблица № 2

Прочность известкового композита с содержанием 1%-30%
алюмосиликатной добавки в зависимости от ее состава

Содержание добавки,% от массы извести	Прочность при сжатии, МПа, возраст, сут					
	3		7		28	
	Составы $\frac{1^*}{2}$	Составы $\frac{3}{4}$	Составы $\frac{1}{2}$	Составы $\frac{3}{4}$	Составы $\frac{1}{2}$	Составы $\frac{3}{4}$
0%	0,33		0,51		1,0	
1%	0,4/0,6	0,4/0,7	1,2/1,4	1,0/1,1	1,6/1,8	1,3/1,3
5%	0,6/0,8	0,4/0,8	1,3/1,6	1,2/1,4	2,1/2,2	1,6/1,4
10%	0,7/0,9	0,5/0,83	1,8/1,9	1,3/1,4	2,5/2,7	1,6/1,4
20%	0,5/0,6	0,5/0,6	1,4/1,7	1,1/1,2	1,9/2	1,2/1,1
30%	0,6/0,7	0,4/0,6	1,6/1,8	1,2/1,2	1,8/2	1,1/1,1

Примечание* – Над чертой приведены значения прочности при сжатии известковых композитов с добавкой 1и 3-го составов, под чертой - значения прочности при сжатии известковых композитов с добавки 2 и 4-го составов

Анализ результатов, приведенных в таблице 2 показал, что максимальной прочностью обладают образцы с применением добавки на основе аморфных алюмосиликатов первого и второго составов, соответственно равной $R_{сж}=2,1-2,5$ МПа и $R_{сж}=2,2-2,7$ МПа. Таким образом, оптимальное содержание добавки в рецептуре известкового композита составляет 5-10%.

Для оценки степени влияния модуля жидкого стекла, применяемого при синтезе добавки на основе аморфных алюмосиликатов, на прочность известкового композита проведено исследование, результаты которого приведены в таблице 3. Количество добавки при этом составляло 5%.

Таблица № 3

Влияние силикатного модуля жидкого стекла на прочность при сжатии
известковых образцов

Модуль жидкого натриевого стекла	Прочность при сжатии, МПа
2,7	1,98
2,8	2,08
2,9	2,17

Установлено, что увеличение модуля жидкого стекла приводит к повышению прочности при сжатии известковых образцов (таблица 3). Так, при применении при синтезе добавки жидкого натриевого стекла с модулем $M=2,9$ прочность при сжатии известковых образцов составляет $R_{сж} = 2,17$ МПа, а при применении жидкого натриевого стекла с модулем $M=2,8$ и $M=2,7$ - соответственно $R_{сж} = 2,08$ МПа и $R_{сж} = 1,98$ МПа.

Исследовалось влияние температурного режима и продолжительности синтеза добавки на ее активность. Температура и время синтеза добавки составляли не более 80°C и не более 2ч соответственно, так как дальнейшее увеличение температуры и времени синтеза экономически нецелесообразно. Результаты исследования приведены в таблице 4.

Таблица № 4

Свойства известкового композита в зависимости от режима синтеза
алюмосиликатной добавки (5%)

Режим синтеза добавки	Прочность МПа	Плотность кг/м ³	Пористость, %		
			Общая	Открытая	Закрытая
Контрольный состав (без добавки)	1,0	940	53,81	38,9	11,1
Состав 1. Температура 60°C, время термообработки 30 мин.	1,71	820	68,41	54,2	14,1
Состав 1. Температура 60°C, время термообработки 1ч.	2,13	750	71,87	52,7	18,1
Состав 1. Температура 60°C, время термообработки 2ч.	2,20	780	69,83	52,1	17,7
Состав 2. Температура 60°C, время термообработки 30 мин.	1,81	800	67,3	56,9	10,2
Состав 2. Температура 60°C, время термообработки 1ч.	2,16	794	68,6	54,9	13,5
Состав 2. Температура 60°C, время термообработки 2ч.	2,36	822	67,65	56,01	11,8
Состав 2. Температура 80°C, время термообработки 1ч.	2,01	840	67,72	54,2	13,5
Состав 2. Температура 80°C, время термообработки 2ч.	2,27	850	67,18	52,2	14,9

Анализ данных, приведенных в таблице 4, свидетельствует, что увеличение температуры и продолжительности синтеза добавки приводит к увеличению прочности цементного композита, что обусловлено химическим взаимодействием извести с алюмосиликатами.

Установлено, что при применении в составе известкового композита добавки, синтезированной в течение 1,0 часа при температуре 60°C, наблюдается снижение плотности образцов, а дальнейшее увеличение температуры и времени термообработки добавки приводит к незначительному повышению плотности известковых образцов. Таким

образом, температура и время термообработки добавки незначительно влияет на изменение плотности цементного композита.

Анализируя данные таблицы 4 выявлено, что известковые образцы с применением добавки на основе аморфных алюмосиликатов обладают большей пористостью по сравнению с контрольными образцами (без добавки). Так, общая пористость контрольных образцов составляет 53,81%, а с применением добавки – 67,18-71,87%, при этом наблюдается увеличение прочности 1,71- 2,36МПа – у образцов с применением добавки и 1,0МПа – у контрольных образцов (без добавки).

В ходе проведения исследований установлено, что добавка на основе аморфных алюмосиликатов может применяться в качестве модифицирующей добавки для известковых ССС при этом, режим синтеза добавки - температура 60°С, время термообработки 2ч. Оптимальное содержание добавки в рецептуре известкового композита составляет 5-10%.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-33-00018 мол_а «Исследование закономерностей структурообразования композиций на основе минеральных вяжущих в присутствии неорганической нанодисперсной добавки в виде аморфных алюмосиликатов. Разработка состава и технологии изготовления теплоизоляционной сухой строительной смеси»

Литература

1. Голубев В.И., Василик П.Г. Новые продукты на рынке добавок для сухих строительных смесей и бетонов. Строительные материалы. 2006. № 3. С. 24–25.
2. Kakuta S., Fujii M., Akashi T. Evaluation of Viscosity of Fresh Concret. Rev.33 and Gen. Meet, Cem. Assos. Jap.Techn. Sess. Tokyo, 1979. Pp. 129-131.
3. Ross H., Stahl Praxis-Hand buch Putz. Rudolf Muller. Koln, 2006. 300 p.



4. Явруян Х.С., Филонов И.А., Фесенко Д.А. К вопросу о применении нанотехнологий в производстве строительных материалов //Инженерный вестник Дона, 2012, №3. – URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2012/1021.
 5. Пат. 2313488 Российская федерация, C01B39/48 Синтетический цеолит и способ его получения / Ерофеев В.И. (RU), Коваль Л.М. (RU), патентообладатель общество с ограниченной ответственностью «Томскнефтехим» (ООО «Томскнефтехим»). № 2008116125/28, заявл. 23.04.2008, опубл. 20.11.2010, Бюл. № 32. 10 с.
 6. Пат. 6872685 США, C01B39 Композиция аморфного алюмосиликата и способ получения и использования такой композиции / Аккерман Р.К. (US), Мишел К.Г. (US), Смигал Д.Э. (US), Ван Вен Й.А. (NL), патентообладатель Шелл Интернешнл Рисерч Маатсхаппий Б.В. (NL). 6 с.
 7. Пат. 2402486 Российская федерация, C01B33/26 Способ получения алюмосиликатного адсорбента / Милинчук В.К. (RU), Шилина А.С. (RU), патентообладатель Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ" (RU). № 2008118244/15, заявл. 07.05.2008, опубл. 20.11.2009 Бюл. № 32. 7 с.
 8. Пат. 2263634 Российская федерация, C01B33/26, C10B1/10 Способ получения алюмосиликатных микросфер из золошлаковых отходов теплоэлектростанций и печь для сушки алюмосиликатных микросфер / Смаль А.Н. (RU), Предтеченский М.Р. (RU), патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью "Научный центр "Эпитаксия" (RU). № 2004130067/15, заявл. 11.10.2004, опубл. 10.11.2005 Бюл. № 31. 11с.
 9. Пат. 2197424 Российская федерация, C01B33/26, C04B38/00, C04B33/34 Способ получения алюмосиликатного материала / Головенков А.В. (RU), Козликов В.Л. (RU), Маркевич М.А. (RU), патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью "Ярси" (RU). № 2002106968/12, заявл. 19.03.2002, опубл. 27.01.2003 Бюл. № 30. 10с.
-



10. Каспржицкий А.С., Лазоренко Г.И., Явна В.А. Моделирование ab initio электронной структуры слоистых алюмосиликатов // Инженерный вестник Дона, 2013, №3. – URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2013/1861.
11. Шилина А.С., Милинчук В.К. Сорбционная очистка природных и промышленных вод от катионов тяжелых металлов и радионуклидов новым типом высокотемпературного алюмосиликатного адсорбента. Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10.(№2). С. 237–245.
12. Логанина В.И., Жегера К.В. Формирование прочности цементной композиции в присутствии синтезированных алюмосиликатов. Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Строительство и архитектура». 2015. Т. 15(№2). С.43 – 46.

References

1. Golubev V.I., Vasilik P.G. Stroitelnyie materialyi. 2006. № 3. Pp.24–25.
 2. Kakuta S., Fujii M., Akashi T. Evaluation of Viscosity of Fresh Concret. Rev.33 and Gen. Meet, Cem. Assos. Jap.Tech. Sess. Tokyo, 1979. Pp. 129-131.
 3. Ross H., Stahl Praxis-Hand buch Putz. Rudolf Muller. Koln, 2006. 300 p.
 4. Yavruyan H.S., Filonov I.A., Fesenko D.A. Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2012, №3. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2012/1021
 5. Erofeev V.I., Koval L.M. Sinteticheskij ceolit i sposob ego polucheniya [Synthetic zeolite and method for its production]. Patent RF, no. 2008116125/28, 2010.
 6. Akkerman R.K., Mishel K.G., Smigal D. Kompoziciya amorfnogo alyumosilikata i sposob polucheniya i ispol'zovaniya takoj kompozicii [The composition of the amorphous aluminosilicate and the process for the preparation and use of such compositions] Patent USA, 687268, 2011.
 7. Milinchuk V.K., Shilina A.S. Rossijskaya federaciya, C01B33/26 Sposob polucheniya alyumosilikatnogo adsorbenta [The method of obtaining aluminosilicate adsorbent]. Patent RF, no. 2008118244/15, 2008.
-



8. Milinchuk V.K., Shilina A.S. Sposob polucheniya alyumosilikatnyh mikrosfer iz zoloshlakovyh othodov teploehlektrostantsij i pech' dlya sushki alyumosilikatnyh mikrosfer [The method for producing aluminosilicate microspheres from ash and slag waste of thermal power plants and an oven for drying aluminosilicate microspheres]. Patent RF, no. 2004130067/15, 2004.
9. Golovenkov A.V., Kozlikov V.L., Markevich M.A. Sposob polucheniya alyumosilikatnogo materiala [The method for producing aluminosilicate material]. Patent RF, no. 2002106968/12, 2002.
10. Kasprzhickij A.S., Lazorenko G.I., YAvna V.A. Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2013, №3. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2013/1861
11. Shilina A.S., Milinchuk V.K. Sorbcionnye i hromatograficheskie processy. 2010. T. 10. №2. pp. 237–245.
12. Loganina V.I., Zhegera K.V. Vestnik Yuzhno-Ural'skogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya «Stroitel'stvo i arhitektura». 2015. T. 15(№2). pp.43 – 46.