

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»

На правах рукописи



**КОЧЕРГИНА МАРИЯ ПЕТРОВНА**

**СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И СВОЙСТВА СТРОИТЕЛЬНЫХ  
КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТНАТРИЕВЫХ СВЯЗУЮЩИХ,  
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦИНКОСОДЕРЖАЩИМИ РАСТВОРАМИ**

Специальность 05.23.05 – Строительные материалы и изделия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук



Научный руководитель:  
доктор технических наук, профессор  
**Иващенко Юрий Григорьевич**

Саратов – 2017

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ И ФОРМИРОВАНИЯ СВОЙСТВ СТРОИТЕЛЬНЫХ СИЛИКАТНАТРИЕВЫХ КОМПОЗИТОВ.....	12
1.1. Свойства жидких стекол, представления об их структуре и область применения.....	12
1.2. Отверждение жидкостекольных систем, роль отвердителей в формировании структуры и свойств силикатнатриевых композигов.....	19
1.3. Роль наполнителей в формировании структуры и свойств силикатнатриевых композигов.....	28
1.4. Перспективные направления в области модифицирования силикатнатриевых связующих.....	32
Выводы по главе. Цель и задачи исследования.....	41
ГЛАВА 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ОСНОВНЫХ МАТЕРИАЛОВ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	43
2.1. Характеристика основных материалов.....	43
2.2. Методы исследования.....	45
2.3. Математическое планирование эксперимента и статистическая обработка результатов испытаний.....	51
ГЛАВА 3. СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ СИЛИКАТНАТРИЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦИНКОВОЙ СОЛЬЮ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ.....	53
3.1. Научно-теоретические предпосылки к модификации силикатнатриевых связующих цинковой солью уксусной кислоты.....	53
3.2. Начальные этапы структурообразования.....	56

3.2.1. Повышение эффективности модификации силикатнатриевых связующих цинковой солью уксусной кислоты.....	56
3.2.2 Исследование химического взаимодействия в системе силикатнатриевое связующее – водный раствор ацетата цинка.....	62
3.2.3 Кинетика твердения модифицированных силикатнатриевых композиций.....	78
3.2.4 Оценка структурных изменений модифицированных силикатнатриевых композиций в зависимости от соотношения реагирующих компонентов методом диэлектрической проницаемости.....	83
3.3. Структурные изменения модифицированного силикатнатриевого связующего при воздействии повышенных температур (200-450 °С).....	89
Выводы по главе.....	98
<b>ГЛАВА 4. УПРАВЛЕНИЕ СТРУКТУРОЙ И СВОЙСТВАМИ ТЕРМОВСПУЧЕННОГО ГРАНУЛЛИРОВАННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО СВЯЗУЮЩЕГО.....</b>	<b>100</b>
4.1. Роль наполнителя и отвердителя в формировании свойств пористых гранул на основе модифицированного силикатнатриевого связующего.....	103
4.2. Формирование свойств пористых гранул на основе модифицированных силикатнатриевых композиций, вспученных при СВЧ-нагреве.....	107
4.3. Разработка комплексной модифицирующей цинкосодержащей добавки.....	115
4.4. Оптимизация состава модифицированной низко модульной силикатнатриевой композиции.....	120

Выводы по главе.....	128
ГЛАВА 5. СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СОСТАВОВ ПОЛИМЕРСИЛИКАТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ.....	130
5.1. Обоснование выбора компонентов и исследование свойств полимерсиликатных композитов на основе модифицированного силикатнатриевого связующего.....	130
5.2. Оптимизация состава полимерсиликатной композиции.....	137
Выводы по главе.....	142
ГЛАВА 6. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА, ТЕХНИКО- ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ МОДИФИЦИРОВАННЫХ СИЛИКАТНАТРИЕВЫХ КОМПОЗИТОВ.....	144
6.1. Разработка и апробация ресурсо-энергосберегающей технологии теплоизоляционных силикатнатриевых материалов.....	144
6.1.1 Рациональные технологические режимы и параметры получения гранулированного ТИМ, принципиальная технологическая схема производства.....	144
6.1.2. Разработка рекомендаций для изготовления стеновых блоков на основе пористого силикатнатриевого заполнителя.....	147
6.1.3. Техничко-экономическая эффективность производства силикатнатриевых теплоизоляционных материалов.....	152
6.1.4. Апробация технологии в промышленных условиях.....	157
6.2 Разработка рекомендаций по технологии изготовления штучных химически стойких покрытий на основе модифицированной полимерсиликатной композиции.....	160
Выводы по главе.....	164
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	166
Список сокращений и условных обозначений .....	170



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	171
Приложения.....	189
Приложение А. Технологическая схема производства теплоизоляционного гранулированного ТИМ.....	190
Приложение Б. Технологическая схема производства стеновых блоков из легкого бетона на основе пористого гранулированного материала и ГЦПВ .....	191
Приложение В. Оценка экономической эффективности внедрения проекта по производству силикатнатриевых ТИМ на предприятии ОАО «Саратовский институт стекла».....	192
Приложение Г. Акт о проведении опытно-промышленного внедрения.....	207
Приложение Д. Технологический регламент производства гранулированного ТИМ.....	208
Приложение Е. Технологический регламент производства стеновых изделий на основе пористого силикатнатриевого гранулята.....	209
Приложение Ж. Технологическая схема производства кислотоупорной полимерсиликатной плитки.....	210
Приложение З. Патент на изобретение.....	211
Приложение И. Справка о внедрении результатов диссертационной работы в учебный процесс.....	212
Приложение К. Диплом победителя программы «УМНИК».....	213

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы исследования.** Приоритетными направлениями развития промышленности строительных материалов является обеспечение качества и конкурентоспособности продукции, снижение энергоемкости технологического процесса получения, использование местных сырьевых ресурсов, а также увеличение объема их производства.

Перспективы применения силикатнатриевых связующих (СНС) для получения строительных материалов широкой номенклатуры с заданными свойствами обусловлены: наличием комплекса вяжущих свойств, адгезионных и когезионных составляющих; высокой химической активностью; способностью вспучиваться при воздействии повышенных температур; технологичностью и доступностью исходного сырья для их производства; комплексом свойств в изделиях – стойкостью к воздействию высоких температур, агрессивных сред (разбавленных и концентрированных кислот).

Современные методы модифицирования позволяют улучшить функциональные свойства силикатнатриевых композиций (СНК). Повышение водостойкости, в первую очередь, позволит расширить области их применения в строительстве, что приобретает особую значимость для регионов, имеющих запасы опал-кристобалитовых пород (опока, диатомит, трепел и т.д.). Поволжский регион располагает масштабной сырьевой базой силицитов – опок, которые могут быть использованы в качестве местного сырьевого компонента для получения СНС по энергоэффективному одностадийному способу производства.

Таким образом, решение научно-технических задач по разработке модифицированных силикатнатриевых композитов с улучшенными функциональными характеристиками является весьма актуальным.

Тема разрабатывалась в соответствии с целевой программой "Развитие жилищного строительства в Саратовской области" на 2011-2015 годы (постановление Правительства области от 1 декабря 2010 года № 600-П) подпрограмма: "Развитие стройиндустрии и промышленности

строительных материалов. Содействие применению энергоэффективности в строительстве».

Исследования по теме диссертационной работы выполнялись при поддержке индивидуального гранта Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере в рамках программы «УМНИК» 2013 г.

**Степень разработанности темы исследования.** В области исследования структуры, свойств жидкостекольных систем и прикладных аспектов их применения известны работы Брыкова А.С., Григорьева П.Н, Данилова В.В., Каргина В.А., Корнеева В.И., Матвеева М.А., Пустовалова Е.В., Рабухина А.И., Рыжкова И.В., Сычева М.М., Толстого В.С., Тотурбиева Б.Д. и др. отечественных исследователей, а также зарубежных ученых Р.Айлера, Э.Тило, Хармана Р.В. и др.

Теоретическую и методологическую основу диссертационного исследования составили научные труды Баженова Ю.М., Бобрышева А.Н., Гаркави М.С., Гарькиной И.А., Данилова А.М., Ерофеева В.Т., Иващенко Ю.Г., Иванова Н.К., Калашникова В.И., Комохова П.Г., Корнеева А.Д., Королева Е.В., Кудрякова А.И., Кудрявцева П.Г., Логаниной В.И., Лесовика В.С., Низиной Т.А., Патуроева В.В., Пичугина А.П., Прошина А.П., Рахимова Р.З., Рыбьева И.А., Селяева В.П., Соломатова В.И., Соломахина В.Д., Строковой В.В., Хозина В.Г., Хрулева В.М., Фиговского О.Л., Чернышева Е.М., Черкасова В.Д. и др.

Своего развития требуют вопросы направленного регулирования структуры и свойств жидкостекольных композиционных материалов. Проблеме повышения водостойкости строительных композитов на основе СНС посвящены работы многих исследователей. Несмотря на накопленный экспериментально-теоретический материал, всестороннего исследования не получили особенности модификации СНС соединениями поливалентных металлов ( $Zn^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ), взаимодействие с которыми приводит к образованию различных форм труднорастворимых силикатов.

**Целью диссертационной работы** является разработка эффективных силикатнатриевых материалов с повышенными строительно-эксплуатационными свойствами путем направленного структурообразования за

счет модификации связующего органическим цинкосодержащим соединением (ацетатом цинка).

Для достижения поставленной цели требовалось решить следующие задачи:

- научно обосновать выбор модифицирующего цинкосодержащего соединения, изучить его совместимость с СНС и экспериментально подтвердить эффективность модификации;

- исследовать процессы структурообразования модифицированных силикатнатриевых композиций на начальных этапах взаимодействия компонентов;

- исследовать процессы структурообразования модифицированных силикатнатриевых композиций при воздействии повышенных температур ( $T=200-450\text{ }^{\circ}\text{C}$ );

- изучить влияние основных рецептурно-технологических факторов на строительно-эксплуатационные свойства пористых гранул на основе модифицированных СНС, вспученных в условиях СВЧ-нагрева и композитов низкотемпературного отверждения; исследовать биологическую стойкость СНК.

- разработать составы теплоизоляционных материалов и кислотостойких изделий с заданными свойствами; выбрать основные технологические операции и установить технологические параметры режимов, обеспечивающих получение материалов с минимизацией затрат на производство;

- обосновать технико-экономическую эффективность получения строительных материалов на основе модифицированных СНК;

- произвести апробацию результатов исследования в производственных условиях

#### **Научная новизна:**

- доказана эффективность модифицирования силикатнатриевых связующих растворами на основе цинковой соли уксусной кислоты (ацетата цинка) и установлены закономерности структурообразования и формирования свойств силикатнатриевых композитов;

- развиты представления о механизме образования труднорастворимых комплексов при модифицировании силикатнатриевых связующих

цинкосодержащими растворами (водными и водно-спиртовыми). Показано, что в твердеющих системах силикатнатриевое связующее – ацетат цинка в виде раствора и силикатнатриевое связующее – ацетат цинка в виде раствора – кремнефтористый натрий (отвердитель) в диапазоне температур 110-450 °С образуются различные формы гидроксидов, силикатов и гидросиликатов цинка, что способствует повышению водостойкости силикатнатриевых композитов;

- определены основные параметры управления процессами синтеза новообразований в исследуемых силикатнатриевых системах (соотношение, время и скорость перемешивания реагирующих компонентов, температура нагрева), оказывающие доминирующее влияние на показатель водостойкости материала и установлена их взаимосвязь;

- выявлено, что область рационального содержания ацетата цинка в виде 24 % водного раствора в композиции (7-12 % по массе связующего), установленная по показателям прочности и водостойкости, характеризуется максимальными значениями диэлектрической проницаемости образцов. Установленная характерная зависимость может быть обусловлена процессами колоидизации в модифицированной силикатнатриевой системе и является подтверждением представлений о структурных изменениях на начальных этапах структурообразования композиций;

- получены качественно-количественные зависимости свойств силикатнатриевых композитов (прочностных характеристик, водостойкости, биостойкости и теплотехнических характеристик) от вида цинкосодержащего раствора и его количественного содержания в композициях. Показано, что путем совершенствования процессов структурообразования, за счет направленной модификации жидкого натриевого стекла водно-спиртовым раствором ацетата цинка, можно существенно улучшить теплотехнические характеристики гранулированного теплоизоляционного материала.

### **Теоретическая и практическая значимость работы.**

Теоретическая значимость работы заключается в развитии методологических основ модифицирования силикатнатриевых связующих цинкосодержащими

растворами, обеспечивающих получение материалов с требуемыми строительно-эксплуатационными свойствами.

Практическая значимость работы состоит в научно-практическом обосновании технических решений по созданию технологии получения силикатнатриевых композитов с использованием региональной сырьевой базы. На основании проведенных исследований и опытно-промышленной апробации разработаны технологические регламенты на производство пористого силикатнатриевого заполнителя и стеновых блоков на его основе.

**Методология и методы исследования.** Методологической основой диссертационного исследования послужили фундаментальные положения полиструктурной теории композиционных строительных материалов (КСМ), методов системного анализа, научных дисциплин (материаловедения, физико-химической механики гетерогенных структур, физической и коллоидной химии и др.). В процессе диссертационного исследования использовались физико-механические и физико-химические методы испытаний и анализа (РФА, ИКС, ДТА, ТГ, ПЭМ), метод измерения диэлектрической проницаемости образцов; статистические методы обработки экспериментальных данных.

**Положения, выносимые на защиту:**

- закономерности механизма модификации СНС цинкосодержащими растворами;
- закономерности формирования структуры и свойств строительных композитов на основе модифицированных силикатнатриевых композиций;
- рациональные составы, технология изготовления модифицированных силикатнатриевых композитов и технико-экономическая эффективность их получения.

**Степень достоверности и апробация результатов.** Достоверность и обоснованность результатов научных исследований, выводов и практических рекомендаций обеспечивается применением классических положений материаловедения, базой экспериментальных данных, полученной с применением поверенного оборудования, высокоинформативных методов исследований,

подтверждением положительными результатами апробирования разработок в промышленных условиях на технологической линии ОАО «Саратовский институт стекла» г. Саратова.

Основные результаты работы представлены и доложены на конкурсе «УМНИК» в рамках XXVI Международной научной конференции «Математические Методы в Технике и Технологиях» – ММТТ- 26 (Саратов, СГТУ, 2013г.); Международной научно-практической конференции «Ресурсоэнергоэффективные технологии в строительном комплексе региона» (Саратов, СГТУ, 2013-2016 г.г.); Всероссийской научно-технической конференции «Долговечность строительных материалов, изделий и конструкций» (Саранск 2014г.); VI Международной научно-практической конференции «Отечественная наука в эпоху изменений: постулаты прошлого и теории нового времени» (Екатеринбург, 2015г.); Международной научно-технической конференции в рамках Международной выставки «СТРОЙСИБ-2015» (Новосибирск, 2015г.); I Международной научно-практической конференции «Повышение надежности и безопасности транспортных сооружений и коммуникаций» (Саратов, СГТУ, 2015г.).

**Личный вклад автора** состоит в проведении анализа научно-технической, патентной литературы и решении поставленных задач исследования; теоретическом обосновании и экспериментальном подтверждении эффективности модифицирования СНС цинкосодержащими растворами; выполнении экспериментальных исследований, математической обработки, анализа и оформления результатов экспериментов.

**Публикации.** Основные положения и результаты диссертационного исследования опубликованы в 19 печатных работах, в том числе в 4-х изданиях, рекомендуемых ВАК. Получен патент РФ на изобретение.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа изложена на 213 страницах текста, состоит из введения, 6 глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы из 178 наименований, 10 приложений (изложены на 25 страницах), содержит 45 рисунков и 41 таблицу.

# ГЛАВА 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ И ФОРМИРОВАНИЯ СВОЙСТВ СТРОИТЕЛЬНЫХ СИЛИКАТНАТРИЕВЫХ КОМПОЗИТОВ

## 1.1. Свойства жидких стекол, представления об их структуре и область применения

Жидкие стекла представляют собой водные растворы силикатов, причем не зависимо от вида и способа получения, его полимерного строения, концентрации кремнезема. В зависимости от вида катиона выделяют следующие виды жидких стекол: литиевые, натриевые, калиевые, силикаты четвертичного аммония, также синтезируют комплексные виды [1]. Группа жидких стекол весьма обширна. Среди многообразия силикатных систем, входящих в группу жидких стекол, широкое применение в промышленности нашли натриевые и калиевые жидкие стекла, которые представляют собой водные щелочные растворы соответствующих металлов. Общий вид химической формулы:  $M_2O \cdot nSiO_2 \cdot mH_2O$  ( $n$  – силикатный модуль, выражающий молярное отношение  $SiO_2$  к оксиду щелочного металла,  $M = Na, K$ .) [1].

В характеристику выпускаемых промышленностью натриевых и калиевых жидких стекол входят: значение силикатного модуля, содержание примесных оксидов ( $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $MgO$  и др.), плотность раствора, а в ряде стран в характеристику включена также вязкость раствора (которая зависит от способа получения, температуры, наличия примесей и т.д.). Кроме этого жидкие стекла, склонные к гелеобразованию или коагуляции, характеризуются показателем  $pH$ , находящимся в пределах значений 10-13. При этом с ростом  $pH$  возрастает устойчивость системы [1,2].

Основные достоинства и принципиальные отличия жидкого стекла перед другими вяжущими веществами заключаются в следующем: помимо выраженных свойств вяжущего вещества – наличие адгезионных и когезионных составляющих;



высокая химическая активность; способность вспучиваться при воздействии повышенных температур за счет удаления воды с получением вспененной силикатной массы; технологичность и доступность исходного сырья. Преимущественно существуют два способа производства вяжущего: автоклавный способ является основным для промышленного производства товарного жидкого стекла, который заключается в получении силикат-глыбы (сплавлением кварцевых песков с карбонатами, сульфатами щелочных металлов при температурах 1200-1400 °С) и последующим ее растворением под давление 6-8 атм.; гидротермальный (однотадийный) способ заключается в прямом растворении аморфных кремнеземсодержащих компонентов в едких щелочах при температурах 90-105 °С.

В строительном материаловедении наиболее широкое применение нашли натриевые жидкие стекла (ЖНС), что в большей степени связано с доступностью исходного сырья и относительной дешевизной. Как промышленный продукт представляет собой густую жидкость желтого или серого цвета со следующими основными физико-химическими показателями в соответствии с ГОСТ [3] силикатный модуль в пределах значений 2,3 - 3,6; плотность 1350 - 1520 кг/м<sup>3</sup>; содержание основных оксидов находится в пределах (массовая доля %): SiO<sub>2</sub> – 30,0-33,0 %, Na<sub>2</sub>O – 10,0-13,0 %; содержание примесных оксидов в пределах: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0,25-0,4 %, CaO – 0,2-0,25 %. Также в последнее время особый интерес исследователей вызывают как высокомодульные, так и низкомодульные водные растворы силикатов натрия, получаемые низкотемпературным гидротермальным синтезом аморфного кремнезема (опоки, диатомита, трепела, микрокремнезема и др.) в едких щелочах. Такой способ малоперспективен для получения товарного натриевого жидкого стекла из-за образующегося нерастворимого осадка. Однако в области получения строительных материалов на основе силикатнатриевых связующих данный осадок является весьма ценным компонентом вяжущей системы, способствующий улучшению физико-химических характеристик композитов. Гидротермальный способ, относительно автоклавного, технологически проще, менее энергоёмок и на основании существующих

современных научно-технических разработок, обоснован как более перспективный способ получения водных щелочных растворов силикатов натрия, используемых в качестве вяжущих для изготовления композиционных строительных силикатнатриевых материалов с комплексом заданных свойств [4-8].

В области исследования структуры, свойств жидкостекольных систем и прикладных аспектах их применения известны работы [1,2,9-12]. Образование жидкого натриевого стекла в процессе растворения силикат-глыбы (автоклавным способом) и при взаимодействии щелочи с кремнеземом (гидротермальным способом), проходящее в четыре стадии связано с появлением в щелочном растворе катионов натрия, гидроксидов и кремневой кислоты [2]. По известным данным модификации диоксида кремния и большинство кремниевых кислот являются типичными неорганическими полимерами, которые связаны с помощью силоксановой связи  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ . Полимерным строением обладают также природные и синтетические силикаты и алюмосиликаты [13]. В таблице 1.1 приведены, известные к настоящему времени силикаты и гидросиликаты натрия, индивидуальность которых не вызывает сомнений (из большого количества силикатов натрия описанных в литературе) [14-16].

Таблица 1.1 - Химическая структура гидросиликатов и силикатов натрия

Кристаллическая фаза	Наименование	Тип структуры
$2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ или $\text{Na}_4\text{SiO}_4$	Ортосиликат натрия	Островной (орто-)
$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ или $\text{Na}_2\text{SiO}_3$	Метасиликат натрия	Линейный полимер
$\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ или $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	Дисиликат натрия	Слоистый полимер
$\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 1,5-9\text{H}_2\text{O}$	Гидрометасиликат натрия	Островной (орто-)
$\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$	Трисиликат натрия	Каркасный полимер

Свойства и строение жидких стекол изучали многие исследователи, высказывания которых достаточно часто были противоречивы. По одной из точек зрения на природу жидких стекол их рассматривали как лиофильные коллоидные системы. Однако по мере развития науки взгляды на строение самих лиофильных коллоидных систем значительно изменились. Изначально лиофильные коллоиды, считавшиеся гетерогенными неравновесными системами, стали признаваться как

истинные равновесные растворы высокомолекулярных соединений, обладающие некоторыми свойствами коллоидных растворов [17]. Такое представление на природу жидкого стекла высказывали ряд авторов [18,19].

С другой точки зрения жидкие стекла рассматривали как истинные растворы. На основании определения плотности [20], сжимаемости [21], вязкости и электропроводности [22] различных по концентрации и силикатному модулю жидких стекол, синтезированных гидротермальным способом, Матвеевым М.А. и Рабухиным А.И. было установлено, что жидкие стекла являются истинными растворами щелочных силикатов, которые характеризуются свойствами растворов полимеров и электролитов [23]. При этом жидкие стекла содержат полимерные кремнекислородные анионы (ККА), но в отличие от органических полимеров с относительно небольшой степенью полимеризации, а также содержат мономер - катионы щелочного металла. Отмечается, что такие свойства как химическая стойкость, вспучиваемость и температура размягчения гидрогелей, консистенция жидкостекольных сырьевых смесей и т.д. в значительной степени зависят от молекулярно-массового распределения (ММР) ККА в щелочных силикатных системах [16]. Также имеются сведения, что ММР в жидкостекольной системе не зависит от метода синтеза, что в свою очередь подтверждает ее равновесность [24].

Исследования в области высокомолекулярных соединений дают основания рассматривать жидкие стекла как растворы неорганических полимеров. Наличие в жидких стеклах ККА с различной степенью полимеризации Харман Р.В. установил еще в 1928 году [25-27]. Сведения о полимерном составе жидких стекол также представлены в работах Х. Укихаши [28,29].

До 1960-х годов исследование структуры жидких стекол косвенными методами позволили обнаружить в них равновесие между ККА (ККА различаются по величине отрицательного заряда, по степени полимеризации и т.д.). При этом с ростом силикатного модуля равновесие смещается в сторону высокополимерных форм [16]. Модели линейной поликонденсации ККА придерживались Э.Тило,

Иванов Н.К. и др.[30-32] . В начале 1960-х годов Матвеем М.А. и Рабухиным А.И. было показано, что ККА имеют трехмерное строение [23].

В монографии Р.Айлера суммированы работы исследователей, сформировавших современное представление на структуру водных растворов щелочных металлов [33]. Показано, что в таких системах равновесно сосуществуют олигомерные и мономерные ККА бициклической структуры (бициклооктамер  $\text{Si}_8\text{O}_{20}^{8-}$  и бициклогексамер  $\text{Si}_6\text{O}_{15}^{6-}$ ). Позднее доказано, что в жидких стеклах также присутствует значительное количество циклотетрамера  $\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$  (более легких олигомеров) [34]. При этом в зависимости от модуля жидкого стекла по концентрации, на первое место выходит димер (при  $M < 1,9$ ) или высокополимерные частицы (при  $M > 3,5$ ), которые сформировались вокруг бициклооктамера и содержат внутри атомы четырехсвязного ( $Q=4$ ) кремния.

В работе [35] методами просвечивающей электронной микроскопии и термического анализа показано, что обезвоженные при 40-60 °С до 30-45 % воды жидкостекольные образцы имеют фрактальную структуру, а размеры агрегатов составляют до 30-100 нм. По мнению самих авторов это отражает коллоидную структуру жидкого стекла.

Таким образом, жидкие стекла представляют собой сложноорганизованные материальные системы, где проявляются разнообразные физико-химические свойства. Представления о структуре жидких стекол требуют своего дальнейшего развития.

Строительные материалы на основе жидких стекол условно можно разделить:

- по структуре: плотные и пористые;
- по способу получения: обжиговые и безобжиговые;
- по способу поризации: химический, термохимический, термический;
- по форме и внешнему виду: штучные (блоки, плиты, сегменты), сыпучие (гранулы), лакокрасочные;
- по области применения и функциональному назначению: защитные и декоративные покрытия (огнезащитные, антикоррозийные, фасадные и другие

краски); композиционные материалы (растворы и бетоны: жаростойкие, кислотостойкие), теплоизоляционные изделия (теплоизоляционные и конструкционно-теплоизоляционные материалы); инъекционные составы для химического закрепления грунтов и буровые растворы.

Такие материалы, как правило, представляют собой полисистемы, составленные из связующего с включением отвердителя, модифицирующих агентов и дисперсных наполнителей, придающих материалам те или иные требуемые свойства.

Проблема создания строительных композиционных материалов с регулируемыми свойствами имеет материаловедческий и технологический аспекты. Первый аспект предусматривает установление в классической модели состав – структура – состояние – свойство материала («концептуальная формула 4С») качественно-количественных взаимосвязей, а также закономерностей их изменения в эксплуатационном цикле. Второй аспект связан с технологическим обеспечением заданных показателей качества.

Методологической основой решения проблем материаловедческого и технологического характера является подход, при котором строительные композиционные материалы представляются как сложноорганизованные материальные системы типа «структура в структуре». Для масштабных уровней структуры устанавливаются закономерности формирования свойств композита от основных структурообразующих факторов [36]. При решении оптимизационных задач для КСМ выделяют от трех до пяти масштабных уровней как объектов исследования. Это разделение носит объективный характер и является весьма эффективным в случае направленного структурообразования, формирования свойств материала и обоснования его технологии. Значимость масштабного фактора определяется позицией исследователя.

В области исследований и разработки научных основ получения строительных композиционных материалов с комплексом заданных свойств осуществляется и посвящена деятельность многих научных коллективов. Поставленные задачи плодотворно решаются на основе фундаментальных

положений полиструктурной теории КСМ [36], методов системного анализа [37], научных дисциплин (материаловедения, физико-химической механики гетерогенных структур, физической и коллоидной химии, синергетики, термодинамики, физики неравновесных систем и др.), о чем свидетельствуют экспериментально-теоретические результаты работ исследователей [38-55].

Следует отметить работы последних лет [7,9,56-71], в которых отражены результаты исследований процессов структурообразования и формирования свойств строительных композитов на основе жидких стекол.

В последние годы в технологии неорганических композитов и керамики при формировании материалов из растворов активно используются золь-гель процессы, где в первую очередь, вызывают интерес продукты на основе кремнезольей, являющиеся в данном случае продолжением ряда жидких стекол [69].

Нельзя не отметить, что жидкое стекло достаточно востребовано в химической, бумажной, машиностроительной, текстильной промышленности и др. Также отмечается перспективность применения жидкого стекла в ракетно-космической технике для получения оправок, применяемых при изготовлении корпуса РДТТ [70]. Оправки из композиционных материалов должны обладать высокой прочностью, упругостью, малым коэффициентом термического расширения, а также легкой растворимостью в воде. Последнее особенно важно для удаления оправки из готового корпуса типа «кокон». Созданием композита на основе жидкого стекла удалось решить проблему размывания оправки. В частности, замена композиционного материала на основе поливинилового спирта, широко применяемого российскими предприятиями, жидкостекольным композитом, позволила сократить процесс размывания оправки, который как отмечается, затягивался на неделю.

Имеются сведения [70], что публикационная активность по отношению к жидкому стеклу, монотонно возрастающая до 2005 года, на сегодняшний момент вышла на некоторый стабильный уровень (примерно  $315 \pm 35$  публикаций в год), что подтверждает значительно выросший интерес к этим техническим продуктам и перспективность их применения в различных областях промышленности.

## 1.2. Отверждение жидкостекольных систем, роль отвердителей в формировании структуры и свойств силикатнатриевых композитов

Переход систем на основе жидкого стекла из «жидкого» состояния в «твердое» представляет собой достаточно сложный физико-химический процесс, современное представление о котором встречается в ряде работ [1,33,10,71,72].

Интенсификация процесса отверждения жидких стекол может осуществляться за счет удаления воды в процессе температурной обработки. Жидкие стекла способны затвердевать и при обычных температурах за счет процессов потери влаги (высыхания) и взаимодействия с углекислотой воздуха. Однако данный процесс замедляется образованием на поверхности непроницаемой пленки. В соответствии с современными представлениями процессы, проходящие в силикатном растворе, связаны с двумя обратимыми реакциями кислотно-основного типа (рисунок 1.1).

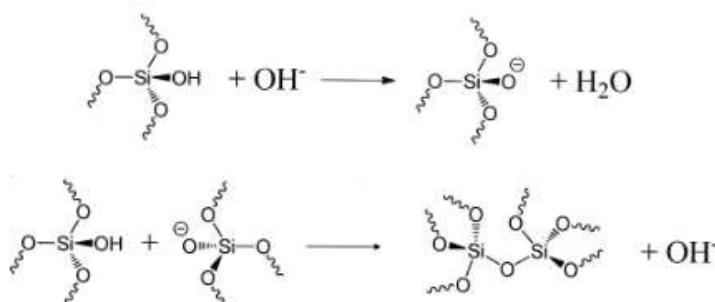


Рисунок 1.1 – Диссоциация силональных групп и конденсация поликремневых кислот

Особый интерес у исследователей вызывают процессы, протекающие в жидкостекольных системах, отверждение которых происходит при воздействии специальных химических реагентов-отвердителей.

В качестве инициаторов отверждения жидкостекольных систем используют сложные эфиры легких органических кислот (чаще всего используют эфиры глицерина, этиленгликоля и уксусной кислоты), которые гидролизуются под действием щелочи жидкого стекла (рисунок 1.2.) [1,71]. Скорость гидролиза, а,

следовательно, и скорость отверждения жидкостекольной системы зависит от вида эфира и может регулироваться за счет их комплексного воздействия.

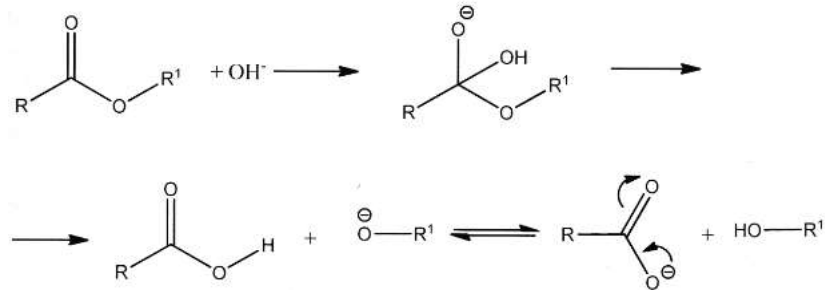


Рисунок 1.2 – Гидролиз сложных эфиров под действием щелочной среды при отверждении жидкого стекла

Такие системы применяют в литейном деле для приготовления форм и стержней, живучесть смеси составляет до 40 мин, продукты твердения не обладают водостойкостью. Также используют такие органические соединения, как эфиры кремневой и угольной кислот, белки, полизоционаты, ацетали, которые объединяет способность реагировать с ионами гидроксила.

Отверждение жидкого стекла происходит при воздействии нейтральных электролитов и водорастворимых органических соединений [1]. Данный процесс не используется непосредственно в вяжущих системах, однако, широко применяется в технологии получения кремнегелей, силикагелей, ксерогелей.

Схватывание и постепенное твердение водных растворов силикатов натрия наблюдается при взаимодействии с оксидами поливалентных металлов ZnO, PbO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, сопровождающееся образованием труднорастворимых силикатов соответствующих металлов через стадию гидролиза. При добавлении к шихте гидроокисей щелочноземельных металлов Ba(OH)<sub>2</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub> происходит заметное ускорение твердения жидкостекольной смеси, что вероятно является результатом следующих реакций [73]:

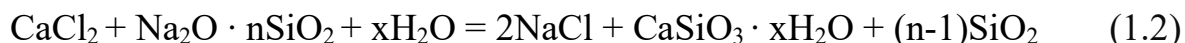


Отверждение жидкого стекла солями щелочных металлов, кальция и других двух- и трех валентных металлов (NaCl, NaF, MgCl<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub>, CaCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, KHCO<sub>3</sub>, Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и т.д.) осуществляется в основном в результате химического взаимодействия в процессе которого происходит связывание щелочных катионов



в соединения, определяющихся природой исходных веществ, с одновременным выделением геля кремневой кислоты. Так, соли, содержащие ионы поливалентных металлов, способны при взаимодействии с силикатнатриевой системой образовывать труднорастворимые силикаты соответствующих металлов.

Например, химические реакции между солями кальция и жидким натриевым стеклом могут идти по следующим схемам [2]:



Большое значение для практического использования жидкостекольных композиций имеет их жизнеспособность (способность сохранять определенное время технологическую вязкость в заданных пределах). В данном случае индукционный период твердения жидкостекольных систем зависит от растворимости и скорости гидролиза введенной в сырьевую смесь соли.

Способность солей подвергаться гидролизу зависит от природы кислоты и основания, образующих соль; условий процесса (температуры, pH среды). В большей степени подвергаются гидролизу соли, образованные более слабыми кислотами или основаниями. Характеризовать гидролиз солей количественно позволяет такая величина, как константа гидролиза. Чем больше эта величина, тем сильнее протекает гидролиз. Константа гидролиза связана с ионным произведением воды ( $K_w=10^{-14}$ ) и константой диссоциации слабого электролита (таблица 1.2) [73,74].

Таблица 1.2 – Формулы для расчета констант гидролиза солей

Вид соли	Расчетная формула $K_r$
для солей, образованных слабой кислотой и сильным основанием	$K_r = K_w / K_{д.кисл}$
для солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой	$K_r = K_w / K_{д.осн}$
для солей, образованных слабой кислотой и слабым основанием	$K_r = K_w / (K_{д.кисл} \times K_{д.осн})$
соли, образованные катионом сильного основания и анионом сильной кислоты	гидролизу не подвергаются

Малорастворимые соли и соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой закономерно придают жидкостекольным смесям способность к протеканию индукционного периода твердения (таблица 1.3). При этом длительность индукционного периода определяется концентрацией соли в вяжущей системе, плотностью и модулем жидкого стекла.

В научных разработках достаточно часто в качестве ускорителей твердения и коагуляторов применяют хлориды щелочных и поливалентных металлов. В работе [75] для получения радиационно-защитных жидкостекольных композиционных материалов в качестве отвердителя предлагают использовать хлорид бария. При этом увеличение жизнеспособности смеси достигается модифицированием  $BaCl_2$ . Метод модифицирования заключался в том, что на поверхность отвердителя наносилась дисперсия ПВА, и осуществлялось её омыление насыщенным раствором  $NaOH$ .

Авторы работ [76,77] для получения пористых заполнителей шарообразной формы предлагают использовать жидкостекольную массу коагулированную хлоридом натрия.

Раствор хлористого кальция применяют в качестве второго раствора при закреплении грунтов по двухрастворному способу силикатизации. В результате коагуляционных и диффузионных процессов образуется пленка кремнегеля, цементирующая грунт, толщина и свойства которой определяют прочность и долговечность закрепленного грунта и, как отмечается, зависят от модуля силикатнатриевой системы и концентрации растворов, размера частиц грунта [78].

Существует способ грануляции жидкого стекла в растворах хлоридов поливалентных металлов ( $CaCl_2$ ,  $AlCl_3$ ,  $MgCl_2$ ). Наиболее часто используют раствор  $CaCl_2$  определенной концентрации [79]. Попадая в данный раствор, капли жидкого стекла образуют гранулы (бисер) с упрочненным поверхностным слоем. Данный слой представляет собой кремнегель, который содержит адсорбированный оксид кальция. После предварительной сушки жидкостекольный бисер подвергается термической поризации.

Таблица 1.3 – Анализ влияния некоторых солей на жизнеспособность жидкостекольных смесей с учетом их физико-химических свойств

№ п\п	Наименование соли	Характеристики жидкого натриевого стекла (модуль, плотность)	Концентрация соли по массе жидкого стекла, %	Растворимость соли, в воде (г/100мл)	Тип гидролиза	Константа диссоциации кислоты, Кд	Константа диссоциации, основания, Кд	Константа гидролиза соли, Кг	Жизнеспособность смеси, мин
1	NaCl	M=2,8; ρ=1420 кг/м <sup>3</sup>	7,5-10	35,9	гидролизу не подвергается	HCl 10 <sup>7</sup>	NaOH 5,9	–	«участок стабильности» 10-40 мин
2	CaCl <sub>2</sub> :NaCl* (1:1)	M=3±0,2; ρ=1400-1500 кг/м <sup>3</sup>	2-5	CaCl <sub>2</sub> 74,5	гидролизу не подвергаются	HCl 10 <sup>7</sup>	Ca(OH) <sub>2</sub> 4,0·10 <sup>-2</sup>	–	перемешивание смеси возможно в течение 5-15 мин
3	BaCl <sub>2</sub>	M=3; ρ=1455 кг/м <sup>3</sup>	25-75	37,4	гидролизу не подвергается	HCl 10 <sup>7</sup>	Ba(OH) <sub>2</sub> 4,0·10 <sup>-1</sup>	–	5-7 мин
4	PbCl <sub>2</sub> **	M=3; ρ=1455 кг/м <sup>3</sup>	–	0,978	гидролиз по катиону	HCl 10 <sup>7</sup>	Pb(OH) <sub>2</sub> 9,6·10 <sup>-4</sup>	1,04·10 <sup>-11</sup>	–
5	Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	M=2,6-3; ρ=1380-1500 кг/м <sup>3</sup>	10-20	0,76	гидролизу не подвергается	HF 6,8·10 <sup>-4</sup>	NaOH 5,9	–	40-80
6	MgSiF <sub>6</sub>	M=2,6-3; ρ=1380-1500 кг/м <sup>3</sup>	–	39,3	гидролиз по катиону	HF 6,8·10 <sup>-4</sup>	Mg(OH) <sub>2</sub> 2,5·10 <sup>-3</sup>	4·10 <sup>-12</sup>	моментальное схватывание массы

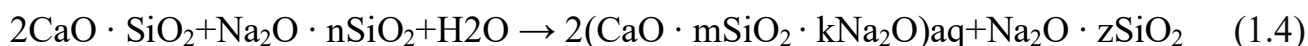
\* NaCl позволяет увеличить жизнеспособность композиции;

\*\* есть сведения, что PbCl<sub>2</sub> оказывает влияния на жизнеспособность смеси на уровне с Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>

Анализ работ показывает, что строительные силикатнатриевые композиционные материалы, отверждаемые хлоридами металлов не обладают достаточной водостойкостью без применения дополнительных мер: введения других компонентов, способствующих повышению водостойкости или применения высокотемпературной обработки и т.д., а в виду сложностей процесса взаимодействия, требования к технологическим разработкам весьма высоки.

Среди отвердителей следует выделить силикаты кальция, которые нашли применение в составах жаростойких бетонов на основе жидкого стекла, обладающие термической стойкостью (температура применения до 1600 °С), стабильностью прочностных характеристик при нормальных и повышенных температурах, водостойкостью и т.д. [80].

В соответствии с [81] твердение водных растворов силикатов натрия с двухкальциевым силикатом является следствием обменных реакций с образованием кальцийнатриевых гидросиликатов, на протекание которых указывают: изменение концентрации и модуля жидкой фазы смеси, постепенное уменьшение силиката кальция в системе. По тем же данным общая схема протекания реакций имеет следующий вид (1.4), при этом первой стадией является гидролиз двухкальциевого силиката, где выделившаяся гидроокись кальция также вступает во взаимодействие с силикатом натрия:



Достаточно часто в качестве инициаторов твердения используют продукты, содержащие двух- и трехкальциевые силикаты: портландцемент, феррохромовый шлак, нефелиновый шлак и т.п. [81].

Определенные перспективы наблюдаются при использовании в качестве отвердителя трифосфата алюминия (соль триполифосфорной кислоты), реагирующего с жидким стеклом следующим образом [71]:



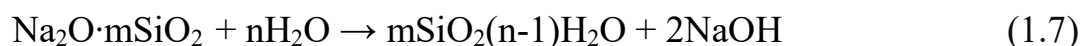
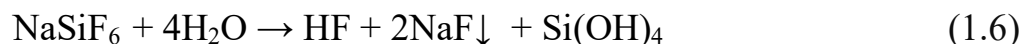
Жизнеспособность силикатнатриевых композиций зависит от количественного содержания  $\text{H}_2\text{AlP}_3\text{O}_{10}$  (время гелеобразования составляет от 1 до 12 часов). По данным работы [82] кислотоупорный цемент с полифосфатом

алюминия в качестве отвердителя не токсичен и обладает повышенной водостойкостью. Однако распространение этого отвердителя сдерживается относительно высокой стоимостью.

Кремнефтористый натрий ( $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  натриевая соль кремнефтористоводородной кислоты) занимает особое место среди отвердителей, повышающих модуль силиканатриевых связующих. Относительно низкая скорость щелочного гидролиза  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  способствует сохранению жизнеспособности жидкостекольной смеси до 40-80 мин, что является одним из определяющих факторов его использования.

Изучением процессов химического взаимодействия жидкого стекла и кремнефтористого натрия, а также твердения кислотоупорных силикатных составов, занимались многие научные коллективы, результаты исследований которых отражены в ряде работ [83-93]. Анализ работ показывает, что, несмотря на некоторые противоречия в представлениях о механизме отверждения, продуктами реакции однозначно являются гель кремневой кислоты и фторид натрия.

В соответствии с [10] при химическом взаимодействии водных растворов силикатов натрия и  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  реакция протекает по стадиям:



В результате гидролиза  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  происходит снижение величины pH системы, что приводит к выделению геля кремневой кислоты. Имеются сведения, что указанные реакции протекают в течение четырех суток [93].

Помимо понижения щелочи в жидкостекольной системе  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  выделяет при своем разложении дополнительное количество кремнекислоты, участвующей в процессах структурообразования. К тому же в отличие от других коагулянтов при добавлении  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  в жидкое стекло в первой фазе твердения наблюдается образование резиноподобной пластичной массы [94]. Коагуляцию кремнекислоты при воздействии  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  относят к электролитному типу.

Жидкостекольные композиции на основе связки жидкое стекло – кремнефтористый натрий с добавкой полимерного модификатора нашли промышленное применение – в области получения химически стойких бетонов [95]. Полимерсиликатные бетоны предназначены для изготовления конструкций и изделий, работающих в условиях воздействия агрессивных сред. По известным данным для выделившегося в процессе твердения системы жидкое стекло – кремнефтористый натрий, геля кремневой кислоты характерно последующее обезвоживание и интенсивное сжатие, что вызывает возникновение микро- и макродефектов в композите. К тому же стойкость жидкостекольных систем, отверждаемых  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  к длительному воздействию воды является не достаточной, что объясняется растворением фтористых солей и наличием большого числа гидроксильных групп. Направленное модифицирование жидкого стекла полимерными составляющими позволяет снизить пористость и проницаемость композитов, что приводит к повышению их прочностных характеристик, водо- и кислотостойкости.

Благодаря многочисленным научно-практическим исследованиям кислотоупорные полимерсиликатные композиты отличаются относительно стабильные показатели физико-механических параметров. Во многом определены зависимости конечных свойств кислотоупорных материалов от количественного содержания кремнефтористого натрия в системах с различными видами и характеристиками жидкого стекла, порядка введения компонентов и рекомендованы соответствующие составы [96-101]. Если не брать во внимание влияние полимерных модификаторов, водостойкость, главным образом, определяется полнотой протекания реакций кремнефтористого натрия с жидким стеклом. При этом наибольшее влияние оказывает количественное содержание кремнефтористого натрия (значительное повышение водостойкости достигается введением  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  в пределах 15-20 % по массе жидкого стекла).

Кремнефтористый натрий не получил распространения в качестве отвердителя в составах силикатнатриевых композитов теплотехнического назначения, поскольку  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  несколько снижает вспучиваемость гидрогеля.

Однако, несмотря на это, ряд свидетельств на изобретения показывают возможность его применения в данном направлении [102-105]. Например, при способе «холодного вспенивания», на использование отвердителей ограничений нет, в связи с тем, что плотность материала зависит в основном от живучести сырьевой массы и пенообразователей.

Кремнефтористый натрий является традиционным отвердителем для жидкого стекла и в большинстве случаев используется в составах силикатнатриевых композиций строительного назначения. Также, следует отметить, что физико-химические процессы отверждения силикатнатриевых связующих достаточно сложны и приведенные уравнения реакции с другими отвердителями, во всех случаях являются лишь примерной схемой взаимодействия. Наиболее исследованными считаются именно процессы структурообразования, проходящие в системе жидкое стекло – кремнефтористый натрий. Однако ведется активный поиск новых отвердителей, замена кремнефтористого натрия в основном объясняется его токсичностью (2 класс опасности). При этом исследователями отмечается, что новый отвердитель должен быть максимально приближен к кремнефтористому натрию по ключевым характеристикам процесса отверждения (вязкость, сроки схватывания и т.д.), и образовывать водостойкие продукты при взаимодействии со связующим.

На основании вышеизложенного можно сделать следующие выводы: отверждение силикатнатриевых композиций различного рода реагентами представляет собой комплекс достаточно сложных коллоидно-химических и химических процессов, которые определяются, прежде всего, тем, что кремнекислота вытесняется практически всеми органическими и минеральными кислотами; разделить понятие отверждения от модифицирования весьма затруднительно, поскольку вид отвердителя в различной степени влияет и на функциональные характеристики композитов, зависящие от физико-химических свойств соединений, образованных в результате химического взаимодействия между отвердителем и связующим, а также от способности отвердителя изменять реологические характеристики связующего.

### **1.3. Роль наполнителей в формировании структуры и свойств силикатнатриевых композитов**

Наполнение вяжущих матриц – один из основных способов создания композиционных материалов с заданными технологическими и эксплуатационными свойствами. В редких случаях наполнители выполняют только роль заполнителей объема, образующих пространственную структуру композита. Как правило, в исследованиях, особое внимание уделено влиянию наполнителей на прочностные свойства композиционных материалов.

Применительно к силикатнатриевым композициям наполнители вводят с целью: повышения прочностных характеристик композитов; снижения стоимости композитов, за счет уменьшения объема используемого связующего; придания композитам специальных свойств (водостойкости, химической стойкости, износостойкости и т.д.). Учитывая последнее, вид применяемого наполнителя, в первую очередь определяется назначением силикатнатриевых композиций: для материалов, предназначенных для эксплуатации в кислых средах, применяют кислотостойкий наполнитель, для изготовления жаростойких композитов соответственно используют жаростойкие наполнители и т.д. Для получения силикатнатриевых композитов теплотехнического назначения наиболее эффективно использование наполнителей, обладающих комплексом адсорбционных и десорбционных свойств, т.е. способных участвовать в процессах порообразования. Например, мелкодисперсные порошки опоки, боя керамического кирпича способны интенсивно поглощать свободную воду из силикатнатриевой смеси, прочно ее удерживать и равномерно отдавать при воздействии повышенных температур [4].

Наполнители характеризуются комплексом физических и химических свойств, которые не зависят от условий и целей их применения. К основным физическим характеристикам относятся: форма (сферическая, призматическая, пластинчатая, волокнистая и т.д.), размер частиц и распределение по размерам, удельная поверхность, характер упаковки частиц и т.д.



Согласно полиструктурной теории строительных композиционных материалов, которая может быть применима к композитам на основе жидких стекол, прочность определяется следующими факторами: дисперсность наполнителя, степень наполнения, активность наполнителя, концентрация вяжущего и т.д. [36]. Влияние таких структурообразующих факторов на свойства композиций достаточно подробно рассмотрены в работе [106].

Анализ работ показывает, что зависимости эксплуатационных характеристик от дисперсности наполнителей и степени наполнения жидких стекол носят преимущественно экстремальный характер. Увеличение количества наполнителя в жидкостекольной системе, в первую очередь, вызывает повышение значений прочностных характеристик и средней плотности композитов. После достижения предельной степени наполнения плёночная матрица связующего становится прерывистой на участках поверхности наполнителя, что приводит к ухудшению всех физико-механических параметров наполненных композитов.

Эффективность наполнителей в большинстве случаев определяется их удельной поверхностью, которая как характеристика является особенно важной в тех случаях, когда поверхность наполнителя подвергается механическому, химическому или термическому модифицированию либо способна активно взаимодействовать со связующим. Так, упрочнение композиционных строительных материалов с ростом удельной поверхности введенного наполнителя теоретически обосновывают увеличением площади взаимодействия и, как следствие, доли межфазного слоя, прочность которого в несколько раз выше прочности объемной матрицы [107]. Помимо этого с ростом удельной поверхности наполнителя возрастает его поверхностная энергия, при этом имеет место рост химического потенциала, а, следовательно, и реакционной способности каждой частицы [108]. Следует отметить, что изменение реакционной способности наполнителя за счет измельчения может быть вызвано также изменением кристаллической структуры поверхностных слоев частиц [109].

В ряде работ показано, что резкое возрастание прочности композитов наблюдается с увеличением удельной поверхности кварца до 50-100 м<sup>2</sup>/кг,

дальнейшее увеличение удельной поверхности до 500-1000 м<sup>2</sup>/кг практически не вызывает значительно упрочнения, при этом возрастают энергетические затраты на измельчение [110,111]. В работе [112] установлено, что наиболее оптимальная удельная поверхность кварцевого наполнителя по показателям химической стойкости и прочности жидкостекольных композитов находится в пределах значений 250-320 м<sup>2</sup>/кг.

Одной из основных характеристик наполнителей, определяющих их реакционную способность, является химический состав. Между поверхностной химической активностью наполнителей и их химическим составом существует непосредственная связь. Однако, исходя из химического состава невозможно предсказать поверхностные химические реакции наполнителя со связующим. Это обусловлено следующим: химический состав наполнителя не определяет характер распределения активных групп (центров) на поверхности частиц наполнителя, а также других элементов в кристаллической решетке.

Химические свойства поверхности наполнителей, как правило, определяют все процессы, протекающие на границе раздела связующее – наполнитель. По известным данным активные центры (координационно ненасыщенные атомы металлов, ОН-групп, свободные радикалы, V- и F-центры, и др.), имеющиеся практически на поверхности любого наполнителя способны вступать в химическое взаимодействие с органическими и неорганическими связующими. В водных и других полярных средах химические свойства поверхности наполнителей связаны с поведением кислотных и основных активных центров, поверхностной проводимостью, возникновением заряда частиц, их электрофоретической подвижностью,  $\xi$  - потенциалом, зависимостью поведения от pH среды [113].

Поверхность твердых дисперсных наполнителей, содержащая активные кислотные, основные, окислительные, восстановительные и др. центры не является инертной по отношению к жидким стеклам, чему свидетельствует разнообразие физико-механических характеристик композитов, полученных при связывании неорганических компонентов: кварца, силикатов, окислов, алюмосиликатов, карбонатов и т.д.

Для оценки химической активности наполнителя используют рН-показатель его водной вытяжки [114,115], который влияет на смачиваемость поверхности наполнителя, на кинетику реакции отверждения, состав межфазного слоя и как следствие на конечные свойства композитов [116].

В работе [117] предложено кислотно-основные свойства минерала количественно характеризовать величиной электрохимического потенциала  $n_e$ . С увеличением  $n_e$  кислотность минерала возрастает, соответственно с уменьшением  $n_e$  возрастает его основность. По величине  $n_e$ , рассчитанной методом Ракчеева А.Д. минеральные наполнители условно можно разделить на три группы (таблица 1.4).

Таблица 1.4 – Классификация минеральных наполнителей по величине  $n_e$

I группа – кислые	II группа - средние (слабокислые)	III группа – основные
представители: кварцевый песок ( $n_e=5,791$ эВ; рН=7,40); пегматит ( $n_e=5,340$ эВ; рН=7,90); гранит ( $n_e=5,420$ эВ; рН=7,85)	представители: андезит ( $n_e=5,324$ эВ; рН=8,80); слюда ( $n_e=5,260$ эВ; рН=8,60); тальк ( $n_e=4,930$ эВ; рН=9,00);	представители: диабаз ( $n_e=4,921$ эВ; рН=9,27); глинозем ( $n_e=4,960$ эВ; рН=9,30); доломит ( $n_e=4,670$ эВ; рН=9,27)

Правомерность такой классификации экспериментально подтверждается в ряде работ [39, 114, 115].

Для получения силикатнатриевых композиций широко применяют как природные, так и техногенные дисперсные наполнители: молотый гранит, кварцевый песок, андезитовая мука, молотые кремнеземсодержащие породы (опока, трепел, диатомит и т.д.), мел, алюминиевая пудра, гашеная известь, бой стекла, зола-унос, микрокремнезем и т.д. [11, 118-123].

Кремнистые породы (силициты), используемые как сырьевые компоненты, так и дисперсные наполнители, глиносодержащее сырьё содержат поверхностные группы SiOH, оксиды CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и др., которые способны к химическим реакциям с образованием наноструктур в твердеющей вяжущей матрице.

Таким образом, вводимые в силикатнатриевую систему тонкодисперсные наполнители, могут одновременно выполнять роль армирующего компонента,

отвердителя и модифицирующего агента. Экспериментально-теоретические исследования ведутся в направлении оптимизации составов, изучения свойств наполненных силикатнатриевых композиций, а также процессов структурообразования, где важную роль играет поверхностная активность дисперсной фазы.

При выборе наполнителей определяющим также является экономическая эффективность от их применения. При этом наибольшую значимость в разработках эффективных составов строительных композиционных материалов приобретает вопрос использования местных природных и техногенных сырьевых ресурсов.

#### **1.4. Перспективные направления в области модифицирования силикатнатриевых связующих**

Известно, что существенным сдерживающим фактором масштабного применения строительных композитов на основе жидкого стекла является их относительно низкая водостойкость. Действие воды на кремнеземистый компонент заключается в гидролитическом расщеплении, а не просто в его физическом растворении. Щелочные силикаты в водной среде переходят в раствор в виде мономерных ортосиликатанионов, вступающих в реакции поликонденсации и образующих в растворе достаточно сложную систему из многомерных анионов, олигомерных полианионов и полимерных коллоидоподобных образований [12].

Показатель водостойкости силикатнатриевых материалов, возможно, повысить, учитывая закономерности структурообразования рассматриваемых связующих модифицированием. Модифицирование, как отмечает М.М. Сычев, является весьма перспективным направлением – развитием химии и технологии неорганических клеев, поскольку позволяет существенно изменять их свойства довольно простыми методами. Можно выделить несколько схем реализации этих методов.

Модифицирование жидких стекол достигается: введением добавок других соединений (несколько процентов), образующих полимерные образования; введением соединений, содержащих ионы поливалентных металлов, способствующих образованию труднорастворимых силикатов и гидросиликатов; варьированием концентрационными пределами степени наполнения с учетом кислотно-основных свойств минеральных наполнителей, оптимального количества добавок отвердителей; применением металлических и неметаллических наночастиц различной топологии; технологическими приемами при смешивании компонентов, формировании структур при отверждении композиций.

Повышение водостойкости жидкостекольных композитов в первую очередь обеспечивается введением соответствующих добавок-модификаторов: добавок, химически связывающих  $\text{Na}_2\text{O}$  с целью воспрепятствования гидролитическому расщеплению; замещающие щелочной металл в силикате и снижающие выщелачивание; связывающие два или один атом щелочного металла с одновременным замещением кремния в кремнекислородных тетраэдрах); органических соединений с различной степенью полимеризации (мономеров, олигомеров, водные растворы и дисперсии полимеров), уплотняющие и гидрофобизирующие систему; гидрофобизаторов (кроме непосредственного введения в систему связующего также применяют способ пропитки композитов гидрофобизационными составами). Согласно первому механизму химического действия выделяют 4 класса водоупрочняющих добавок [124]: добавки кислотного характера, связывающие щелочной металл в соль более активно, чем кремниевая кислота; повышающие эффективный модуль жидкого стекла и, тем самым, снижающие степень расщепления силикатного каркаса

Жидкостекольные связующие, модифицированные органическими соединениями с различной степенью полимеризации: мономерами, олигомерами, водными растворами и дисперсиями полимеров в научно-технической литературе получили название полимерсиликатные или гибридные органо-неорганические связующие. Кислотоупорные бетоны и растворы на основе полимерсиликатных композиций зарекомендовали себя как эффективные строительные материалы,

способные работать в условиях воздействия разбавленных и концентрированных кислот при сохранении основных эксплуатационных характеристик [54]. К тому же полимерсиликатные материалы относительно дешевые, являются простыми в изготовлении, нетоксичными и негорючими.

Составы, свойства и процессы структурообразования полимерсиликатных композиций достаточно подробно рассмотрены в работах [54,71,125-132]. Отмечается перспективность применения модифицирующих полимерных и мономерных добавок: фурановых, карбамидных, полиакриловых, изоционатных.

Следует отметить перспективность модифицирования жидкого стекла тетрафурфуриловыми сложными эфирами ортокремневой кислоты (тетрафурфурилоксисиланы – ТФС, которые синтезируются путем переэтерификации тетраэтоксисилана фурфуриловым спиртом) достаточно существенно увеличивающие прочность, кислото-, термо- и огнестойкость композитов, что достигается упрочнением контактов между глобулами силикагеля и модификацией щелочного компонента благодаря «прививке» фуранового радикала. Введение в связующее наноструктурирующего компонента – ТФС приводит к образованию фурфурилового спирта, заполняющего кремнекислую матрицу и формирующего сетчатый полимер, а также наночастиц  $\text{SiO}_2$ , действующие как центры кристаллизации и зародышеобразования [133].

Комплекс исследований по модифицированию силикатнатриевого связующего полимерными добавками также проведен на кафедре «Строительные материалы и технологии» СГТУ имени Гагарина Ю.А. Установлено, что повышение прочностных показателей, кислотостойкости и водостойкости можно достичь применением в качестве модификаторов стирол- и акрилсодержащих соединений, включающих карбоксильные, сложноэфирные группы, влияющие на направленное структурообразование силикатнатриевых композитов [134,135].

Однако, полимерсиликатные композиты, устойчивые к воздействию разбавленных и концентрированных кислот, менее устойчивы при длительном воздействии воды, а также способны подвергаться биологической коррозии, что соответственно приводит к ухудшению эксплуатационных характеристик

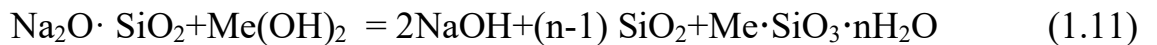
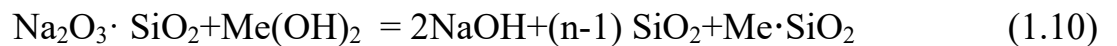
композитов и очевидно требует совершенствования составов полимерсиликатных смесей. Органические соединения с различной степенью полимеризации в основном используются в составах плотных композитов и коррозионностойких покрытий, поскольку воздействие температур 50-120°C приводит к их быстрой полимеризации, а 200-400°C – к деструкции, что соответственно оказывает отрицательное влияние на формирование ячеистой структуры и конечные свойства композитов теплотехнического назначения.

В научно технической литературе отмечается положительный эффект при модифицировании СНС веществами – структурообразователями, которые содержат ионы поливалентных металлов ( $Zn^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ba^{2+}$ ). В зависимости от особенностей влияния таких соединений на кинетику отверждения, реологические свойства жидкостекольных систем и вспучиваемость гидрогеля, могут быть использованы для получения лакокрасочных материалов, плотных материалов, пористых композитов по технологиям «горячего» и «холодного вспенивания» с улучшенными показателями водостойкости. Сравнительный анализ некоторых металлсодержащих соединений с указанием характеристик натриевого жидкого стекла, особенностей механизмов взаимодействия и продуктов реакции с указанием температуры тепловой обработки композиций, областей их применения представлен в таблице 1.5 [14,58,64,78,96,120, 136-138].

Анализ работ показывает, что достаточно широко применяют оксиды и гидроксиды, содержащие ионы  $Zn^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ . Имеющиеся сведения достаточно сложно сопоставить в связи с тем, что различными авторами исследовались различные физико-химические составы, различного назначения с различными режимами обработки и т.д. Однако согласно большинству исследований взаимодействие между оксидами или гидроксидами  $Zn^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  с водными щелочными растворами силикатов натрия приводит к образованию труднорастворимых в воде силикатов, гидросиликатов, а также натриевых гидросиликатов соответствующих металлов. На начальных этапах структурообразования таких композиций формирование структуры и свойств, протекает за счет обменных реакций в зависимости от химической активности

катионов металлов и технологических параметров (способа совмещения, порядка смешивания компонентов и т.д.). По известным данным атомы Zn и Al способны замещать атомы кремния в кремнекислородных тетраэдрах с образованием кислотного центра со связанным катионом натрия неспособным к гидролитическому выщелачиванию, атомы Ca и Mg способны замещать атомы натрия образуя нерастворимые в воде силикаты или гидросиликаты соответствующих металлов [10,139].

При этом в ряде работ [58,137] показано, что модифицирование СНС, например, оксидом кальция в виде сухого компонента, приводит к ухудшению физико-механических параметров композитов. Это можно объяснить достаточно быстрой гидратацией СаО в системе связующего с образованием пленок обезвоженных гидросиликатов кальция и натрия, по-видимому, препятствующих полноценному протеканию химических реакций по известной схеме: водорастворимые MeO в системе связующего подвергаются гидролизу с образованием Me(OH)<sub>2</sub>, который затем реагирует с силикатом натрия:



Однако, есть сведения, что в условиях совмещения дисперсного СаО и жидкого стекла, взятых с коэффициентом нестехиометрического взаимодействия:

$$K_{\text{нестех.}} = n(\text{CaO})/n(\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2) = 0,79 \quad (1.12)$$

скорость протекания обменной реакции в модифицированной силикатнатриевой системе будет более замедленной и возможно образование низкоосновных гидросиликатов кальция и кремнегеля по схеме [136]:



В научно-технической литературе отмечается, что в синтезе труднорастворимых силикатов цинка, магния, кадмия, кальция, алюминия и др. достаточно перспективно применение водных растворов силикатов натрия и солей поливалентных металлов как источников кремнезема и оксидов металлов (прекурсоров) [33, 65, 140-142].



Таблица 1.5 - Анализ взаимодействия силикатнатриевых связующих с соединениями, содержащими ионы поливалентных металлов

№ п/п	СНС	Вид модификатора	Область применения композиций	Температура отверждения, °С	Предполагаемый механизм взаимодействия	Продукты взаимодействия (согласно данным РФА)
1	2	3	4	5	6	7
1	Жидкое натриевое стекло (M=3; $\rho=1460 \text{ кг/м}^3$ )	CaO (7,6 % по массе ЖС)	композиционные строительные материалы	200	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2 + \text{CaO} + (n+5)\text{H}_2\text{O} = \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + 2\text{Si}(\text{OH})_4 + 2\text{NaOH}$	низкоосновные гидросиликаты кальция C-S-H (I), гидросиликат состава $\text{Na}_2\text{Ca}[\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , $\text{CaCO}_3$ , $\text{Ca}(\text{OH})_2$
2	Жидкое натриевое стекло (M=3)	CaO (5-15 % по массе ЖС)	применялся с целью повышения водостойкости пеноматериалов	550	с повышением содержания модификатора водостойкость пеноматериалов ухудшается, что объясняется достаточно быстрой гидратации CaO с образованием пленок обезвоженных гидросиликатов кальция и натрия, препятствующих полному протеканию реакции	
3	Жидкое натриевое стекло (M=3)	Ca(OH) <sub>2</sub> (5-10 % по массе ЖС)	плитные утеплители с целью повышения водостойкости	550	—	—
4	Жидкое натриевое стекло (M=3)	MgO	33 % суспензия MgO применялась с целью отверждения ЖС	3 суток хранения в закрытых контейнерах, после сушка на открытом воздухе 20 ч. при 30 °С	$4\text{MgO} + 6\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{Mg}_4(\text{Si}_6\text{O}_{15})(\text{OH})_2 + 6\text{Na}_2\text{SiO}_3$	$\text{Mg}_4(\text{Si}_6\text{O}_{15})(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , MgO

1	2	3	4		5	6
5	Жидкое натриевое стекло (M=2,8; ρ=1340 кг/м <sup>3</sup> )	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO	огнезащитные композиции	200-100	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 2\text{NaOH} + 11\text{H}_2\text{O}$ $\text{MgO} + \text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{Mg}_5\text{Si}_{12}\text{O}_{30} \rightarrow \text{Na}_2\text{MgSiO}_4$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3, \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2, \text{Na}_2\text{Mg}_5\text{Si}_{12}\text{O}_{30}, \text{Na}_2\text{MgSiO}_4, \text{MgO}, \text{Mg}(\text{OH})_2$
6	Жидкое натриевое стекло (M=3; ρ=1455 кг/м <sup>3</sup> )	PbCl <sub>2</sub> , BaCl <sub>2</sub>	применялся с целью отверждения жидкостекольных строительных композиций	20-25	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O} + 16\text{H}_2\text{O} + \text{PbCl}_2 \rightarrow \text{PbOSiO}_2 + 2\text{NaCl} + 16,5\text{H}_2\text{O} + 2\text{Si}(\text{OH})_4$ $\text{Na}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O} + 16\text{H}_2\text{O} + \text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BaO}_2 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaCl} + \text{Si}(\text{OH})_4 + 20\text{H}_2\text{O};$	$\text{Na}_3\text{HSiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}; \text{Na}_{16}[\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_5]_2[\text{Si}_8\text{O}_{15}(\text{OH})_6](\text{OH})_{10} \cdot 28\text{H}_2\text{O}, \text{Pb}_7\text{SiO}_8\text{Cl}_2, \text{PbCl}_2, \text{Ba}_2[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]_2, \text{BaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{BaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}, \text{BaO}_2 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}, \text{Ba}_5[\text{Si}_4\text{O}_{12}](\text{OH})_2$
7	Жидкое натриевое стекло (M=2,5; ρ=1500 кг/м <sup>3</sup> )	Ca(OCl)Cl: FeSO <sub>4</sub> :Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : CaCO <sub>3</sub> (1%, 1%, 1%, 1% по массе ЖС)	теплоизоляционные материалы	250	$\text{Ca}(\text{ClO})\text{O} + 2\text{FeSO}_4 + 4\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SiO}_3)_3 + 2\text{NaCl} + \text{CaSiO}_3 + 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaOH}$	$\text{Na}_5\text{AlO}_4; \text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{16}(\text{OH})_2; \text{Ca}_3\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}, \text{CaCO}_3; \text{CaFeSiO}_4, \text{Ca}_3\text{SiO}_5, \text{Na}_2\text{CaSiO}_4, \text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7, \text{Na}_2\text{CaSiO}_4, \text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7, \text{Ca}_2\text{SiO}_4(2-4) \cdot \text{H}_2\text{O}, \text{FeSiO}_3, \text{FeSO}_4, \text{Fe}_3(\text{SiO}_4)_2,$
8	Na <sub>2</sub> O·2,8SiO <sub>2</sub> · ·H <sub>2</sub> O (содержание воды 20%),	ZnO	щелочно-силикатные пеноматериалы	120-130	ZnO + Na <sub>2</sub> O (в составе силиката) = Na <sub>2</sub> ZnO <sub>2</sub>	на дифрактограммах присутствует ZnO
9	Введения ZnO одновременно с прямым синтезом натрий- силикатного гидрогеля	ZnO	щелочно-силикатные пеноматериалы	синтез в микро-автоклаве, нагрев до 250 °C	$2\text{NaOH} + x\text{SiO}_2 + y\text{ZnO} + z\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{ZnO} \cdot (z+1)\text{H}_2\text{O}$	—

Результат взаимодействия жидкого стекла с растворами солей поливалентных металлов заключается в коагуляции силикатного раствора. Продукты взаимодействия могут представлять собой смесь гидроксидов, силикатов, основных солей и геля кремневой кислоты. Состав выпавшего осадка остается предметом дискуссии. Одни авторы говорят о возможном образовании силикатов металлов в результате осаждения, другими утверждается, что происходит лишь взаимная коагуляция гидратированного оксида металла и кремнезема. Айлер Р. отмечает, что обычно силикаты металлов осаждаются из растворов щелочных силикатов в виде гелеобразной аморфной фазы [33].

В научно-технической литературе имеются сведения о применении раствора нитрата свинца при химическом осаждении силикатов и гидросиликатов соответствующих металлов из водных щелочных растворов силикатов натрия. Есть сведения, что образованный при взаимодействии растворов сульфата кадмия и жидкого натриевого стекла осадок представляет собой силикат кадмия. Физико-химические явления комплексообразования в системе щелочных растворов при взаимодействии с растворами солей металлов сложны и требуют научного обоснования с позиций физической химии растворов, физики и химии твердых тел и т.д. Следует отметить, что процессы соосаждения достаточно широко используются в радиохимии и цветной металлургии с целью выделения и разделения радиоактивных и ценных элементов [143].

Результаты исследования процессов структурообразования жидкостекольных композиций модифицированных соединениями поливалентных металлов, а также особенности формирования свойств строительных композитов теплотехнического назначения на их основе в работах Малявского Н.И. с сотр. [16,64,65,124,137]. В частности отмечается, что действие водоупрочняющих модификаторов кислотного характера (солей двух- и трехвалентных металлов, твердой кремнекислоты и т.д.) основано на повышении степени полимеризации силикатной матрицы, что несколько снижает вспучиваемость гидрогеля. Однако если не ставить целью получение пористого композита с плотностью менее  $100 \text{ кг/м}^3$  такие модификаторы могут быть весьма эффективными.

Таким образом, разработка рецептур строительных композиций на основе СНС, модифицированных соединениями, которые содержат ионы поливалентных металлов ( $Zn^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ), является весьма перспективной. При этом несмотря на достаточно большой накопленный экспериментально-теоретический материал, закономерности модификации СНС такими соединениями, не получили всестороннего исследования. Как уже отмечалось, достаточно широкое распространение получило модифицирование СНС  $MeO$  и  $Me(OH)_2$  поливалентных металлов. Интерес представляет вариант процесса *in situ*, т.е. когда формирование  $MeO$  и  $Me(OH)_2$  поливалентных металлов осуществлялось бы непосредственно в силикатнатриевой матрице с последующим взаимодействием. С этой точки зрения обращают на себя внимание методы, которые используют при направленном синтезе высокодисперсных частиц металлов и их соединений в органических полимерных матрицах для получения металлополимерных наноматериалов с улучшенными функциональными характеристиками. Такие методы основаны на использовании в качестве прекурсоров солей металлов (преимущественно нитратов, сульфатов, оксалатов и ацетатов), которые способны при щелочном гидролизе образовывать  $Me(OH)_2$ , а при термолизе ( $T=400-900\text{ }^{\circ}C$ ) разлагаться до соответствующих  $MeO$  [144]. Следует отметить, что в синтезе высокодисперсных форм оксидов металлов наиболее широкое применение нашел метод термолиза соответствующего гидроксида, предварительно химически осажденного из щелочных растворов, который основан на полном или частичном гидролизе солей металлов. Отмечается, что гидроксид металла при этом выделяется в виде аморфного осадка и далее при нагревании начинает терять воду с разложением до соответствующего оксида.

На основании вышеизложенного выдвинута РАБОЧАЯ ГИПОТЕЗА, которая заключается в возможном образовании труднорастворимых соединений через стадию щелочного гидролиза, а также термолиза солей поливалентных металлов непосредственно в объеме связующего при температурах  $400-900^{\circ}C$ , способствуя тем самым повышению водостойкости силикатнатриевых материалов.

## ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ. ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

1. Силикатнатриевые связующие представляют собой сложноорганизованные материальные системы и являются перспективной вяжущей основой для получения строительных материалов широкой номенклатуры, показатель водостойкости которых возможно повысить, учитывая закономерности структурообразования рассматриваемых связующих модифицированием.

2. Изучение процессов структурообразования силикатнатриевых композиционных материалов как полиструктурных систем, позволяет наиболее обоснованно и эффективно осуществлять подбор составов композитов с комплексом заданных свойств и рационализировать технологические параметры их изготовления.

3. Управление процессами структурообразования и формирования свойств силикатнатриевых композитов достигается оптимизацией составов с учетом физико-химических свойств наполнителей, отвердителей и модифицирующих добавок, а также технологических параметров в процессах гомогенизации смесей, термообработки и др.

4. Закономерности структурообразования силикатнатриевых композиций требуют развития. Исследование закономерностей модифицирования силикатнатриевых связующих соединениями, которые содержат ионы поливалентных металлов, способных к комплексообразованию труднорастворимых соединений при взаимодействии с силикатнатриевой системой, позволит расширить банк экспериментальных данных и развить теоретические основы получения силикатнатриевых композитов с комплексом заданных свойств.

5. Специфика минерально-сырьевой базы Поволжского региона предопределяет развитие научно-технических работ по комплексному использованию кремнистых пород в производстве строительных материалов.

На основании теоретического анализа сформулирована цель и определены задачи исследования.

**Целью диссертационной работы** является разработка эффективных силикатнатриевых материалов с повышенными строительно-эксплуатационными свойствами, путем направленного структурообразования за счет модификации связующего органическим цинкосодержащим соединением (ацетатом цинка).

**Для достижения поставленной цели требовалось решить следующие задачи:**

- научно обосновать выбор модифицирующего цинкосодержащего соединения, изучить его совместимость с СНС и экспериментально подтвердить эффективность модификации;
- исследовать процессы структурообразования модифицированных силикатнатриевых композиций на начальных этапах взаимодействия компонентов;
- исследовать процессы структурообразования модифицированных силикатнатриевых композиций при воздействии повышенных температур ( $T=200-450\text{ }^{\circ}\text{C}$ );
- изучить влияние основных рецептурно-технологических факторов на строительно-эксплуатационные свойства вспученных пористых гранул на основе модифицированных СНС и композитов низкотемпературного отверждения, исследовать биологическую стойкость СНК.
- разработать составы теплоизоляционных материалов и кислотостойких изделий с заданными свойствами; выбрать основные технологические операции и установить технологические параметры режимов, обеспечивающих получение материалов с минимизацией затрат на производство;
- обосновать технико-экономическую эффективность получения строительных материалов на основе модифицированных СНК;
- произвести апробацию результатов исследования в производственных условиях.

## ГЛАВА 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ОСНОВНЫХ МАТЕРИАЛОВ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1. Характеристика основных материалов

Материалы, применяемые в процессе диссертационного исследования, с указанием нормативных документов требованиям которых они отвечают и местом их производства сведены в таблице 2.1. Химический состав силицита представлен в таблице 2.2.

Таблица 2.1. - Сырьевые материалы

№ п/п	Наименование материала	Место производства	Нормативный документ	Примечание
1	Жидкое натриевое стекло	г. Москва (Московский завод КЛЕЙТУК)	ГОСТ 13078-81	$\rho=1480 \text{ кг/м}^3$ ; М=2,7; водосодержание составляет 58 %
2	Низкомодульное СНС	получали методом гидротермального синтеза местных силицитов в водном щелочном растворе (М=1,4; $\rho=1580 \text{ кг/м}^3$ ; адгезионная прочность 1,42 МПа; рН показатель 12,1).		
3	Опока (силицит)	карьер с. Поливновка Саратовской области Дисперсный силицит ( $S_{уд}= 300-550 \text{ м}^2/\text{кг}$ ) использовался как аморфный кремнеземсодержащий компонент при получении низкомодульного СНС; как минеральный наполнитель при получении пористых гранул; в качестве активной минеральной добавки (АМД) в составах ГЦПВ.		
4	Натр едкий технический	-	ГОСТ 2263-79	щелочной компонент при получении низкомодульного СНС
5	Кремнефтористый натрий (Ч)	-	ТУ 6-09-05807960-114-94	отвердитель
6	Дигидрат ацетата цинка (ЧДА)	-	ГОСТ 5823-78 /с изм.1,2/	модификатор; массовая доля 2-водного уксуснокислого цинка не менее 99 %
7	Оксид цинка (ЧДА)	-	ГОСТ 10262-73.	Модификатор массовая доля оксида цинка не менее 99 %

8	Полистирол	г. Москва	ТУ 2214-126-05766801-2003	полимерная добавка
9	Растворители для полистирола	солювент (ГОСТ 10214-78), толуол (ГОСТ 5789-78), ксилол (ГОСТ 9410-78), декагидронафталин (ТУ 2415-289-05742746-95), изопрропилбензол (ГОСТ 20491-75)		
10	Одно- и многоатомные спирты	(этиловый спирт ГОСТ Р 558778-2013; изопрропиловый спирт ГОСТ 9805-84; диэтиленгликоль ГОСТ 10136-77; глицерин ГОСТ 6824-96)		
11	Портландцемент ЦЕМ I 42.5 Н	ООО «Холсим (Рус)» г. Вольск	ГОСТ 31108-2003	-
12	Гипс строительный Г-5	ЗАО «КНАУФ ГИПС Баскунчак» Астраханской области на базе Баскунчакского месторождения гипса	ГОСТ 125-79	-
13	Лигносульфат технический ЛСТ	ООО "Альянс-Строительные Технологии», г. Москва	ТУ 5870-002-46849456-03	-
14	Стиролакриловая эмульсия Эмульсар 272	ОАО «Акрипол» г. Саратов	ТУ 6-02-00209912-60-97	-
15	ОП-7	-	ГОСТ 8433-81	Эмульсирующее поверхностно-активное вещество
16	Сульфанол	-	ТУ 2481-106-07510508-2005	Поверхностно-активное вещество
17	Кварцевый речной песок (0,65-2,5 мм)	Поволжский регион	ГОСТ 8736-2014	$\rho_n=2650$ кг/м <sup>3</sup> ; $\rho_n=1400$ кг/м <sup>3</sup> ; водопотребность 7 %
18	Кварцевый наполнитель	получен размалыванием кварцевого песка до $S_{уд}=300-500$ м <sup>2</sup> /кг		
19	Вода		ГОСТ 23732-2011	-

Таблица 2.2 — Химический состав силицита

Химический состав, масс. %						
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	п.п.п.
83,7	8,41	2,02	0,92	0,46	1,12	3,37



## 2.2. Методы исследования

В процессе диссертационного исследования использовались физико-химические и физико-механические методы испытаний; взаимодополняющие физико-химические методы анализа, метод измерения диэлектрической проницаемости образцов.

*Удельную поверхность* минеральных наполнителей ( $S_{уд}$ , см<sup>2</sup>/г) и среднемассовый размер частиц ( $d$ , мкм) определяли с помощью прибора ПСХ-12, который предназначен для измерения данных параметров тонкодисперсных порошков общепринятым методом газопроницаемости. Все измерения и расчеты автоматизированы, что исключает фактор субъективной ошибки.

*Плотность наполнителей и заполнителей* определяли в соответствии с требованиями ГОСТ 8735-88 «Песок для строительных работ. Методы испытаний», ГОСТ 9758-2012 «Заполнители пористые неорганические для строительных работ. Методы испытаний».

*Характеристики СНС* определяли следующим образом:

- силикатный модуль в соответствии с требованиями ГОСТ 13078-81 «Стекло натриевое жидкое. Технические условия»;
- рН показатель с помощью преобразователя ионометрического И-500; плотность с помощью Ареометр АОН-1;
- адгезионную прочность с помощью прибора ПСО-10МГ4 в соответствии с требованиями ГОСТ 15140-78 «Материалы лакокрасочные. Методы определения адгезии».

*Методы определения жизнеспособности силикатнатриевых композиций.*

*Метод 1.* Жизнеспособность СНК определяли с помощью эталонного конуса в соответствии с требованиями ГОСТ 5802-86 «Растворы строительные. Методы испытаний».

*Метод 2.* В соответствии с работой [81] контролировать характер твердения системы жидкое стекло - реагент можно с помощью прибора Вика. В данном случае оценивают начало и конец схватывания. Авторы работы отмечают, что этот метод

позволяет определять: наличие и величину индукционного периода (длительность его соответствует времени, в течение которого свойства композиции не меняются и игла погружается на всю глубину); наличие объемного твердения (при часто встречающемся поверхностном твердении игла обычно продавливает образующуюся корочку); скорость твердения композиции и скорость нарастания прочности после начала твердения (крутизной кривой), что в целом дает возможность судить об активности отвердителя.

*Водостойкость силикатнатриевых композитов* оценивали по величине коэффициента размягчения ( $K_p$ ), который равен отношению показателей прочности  $R_{сж}$  образцов в водонасыщенном и исходном состоянии. Предел прочности на сжатие исходных и водонасыщенных образцов определялся согласно требованиям ГОСТ 310.4-81, ГОСТ 10180-2012, ГОСТ 25881-83 с помощью пресса испытательного гидравлического модели ПГМ-100 МГ4 и пресса модели ПМ-20-МГ4. В случае низкотемпературного отверждения СНК образцы изготавливали в виде стандартных балочек размером 40×40×160 мм, водонасыщение которых осуществлялось в течение двух суток в водопроводной воде. В случае применения высокотемпературной тепловой обработки СНК образцы изготавливались в виде призм размером 20×20×30 мм, водонасыщение которых осуществлялось в течение суток в водопроводной воде.

*Испытания на грибостойкость и фунгицидные свойства силикатнатриевых композитов* проводились в соответствии с требованиями ГОСТ 9049-91 «Единая система защиты от коррозии и старения. Материалы полимерные и их компоненты. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов». Композиты, зараженные спорами плесневых грибов, выдерживали в оптимальных для их развития условиях и считали грибостойкими, если они получали оценку в баллах от 0 до 2 методом 1 (без дополнительных источников углеродного и минерального питания) и фунгицидными, если оценивались 0 и 1 баллом методом 3 (на твердой питательной среде Чапека-Дюкса). Методом 1 устанавливали является ли композит питательной средой для микромицетов, методом 3

определяли наличие у композита фунгицидных свойств и влияние внешних загрязнителей на биостойкость.

*Физико-механические характеристики гранулированного пористого материала* (прочность, водостойкость, водопоглощение, насыпную плотность, теплопроводность и др.) определяли в соответствии с требованиями ГОСТ 9758-2012 «Заполнители пористые неорганические для строительных работ. Методы испытаний». Определение фактического коэффициента теплопроводности образцов осуществлялось с помощью измерителя теплопроводности ИТП-МГ4 "Зонд", который предназначен для определения теплопроводности строительных композитов в образцах путем измерения плотности теплового потока и методом теплового зонда в изделиях.

*Физико-механические характеристики полимерсиликатных композитов* (прочность, плотность, химическая стойкость, водостойкость) определяли в соответствии с требованиями ГОСТ 25881-83 «Бетоны химически стойкие. Методы испытаний», ГОСТ 12730.1-78 «Бетоны. Методы определения плотности», ГОСТ 10180-2011 «Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам». Проведение физико-химических и механических испытаний кислотоупорной плитки на основе модифицированной полимерсиликатной композиции осуществлялось по ГОСТ 473.1.-81 «Изделия химически стойкие и термостойкие керамические. Метод определения кислотостойкости».

Для изготовления стеновых блоков из легкого бетона на основе пористого силикатнатриевого заполнителя в качестве вяжущего применялось гипсоцементно-пуццолановое вяжущее (ГЦПВ). *Методы подбора количества активной минеральной добавки в составе ГЦПВ*: основной метод (разработан в б. МИСИ им. В.В. Куйбышева), ускоренный метод (разработан в б. ВНИИНСМе и МИСИ).

Необходимое количество АМД в составе ГЦПВ подбиралось по концентрации окиси кальция, содержащейся в специальных препаратах, представляющих собой водные суспензии полуводного гипса, портландцемента и АМД – опоки. В случае применения добавок осадочного происхождения (трепелы,

диатомиты, опоки) для сокращения сроков испытаний используют ускоренный метод. Он заключается в том, что приготовленные в соответствии с основным методом препараты, подвергаются после трехчасового взбалтывания прогреву в течение суток в термостате при температуре 50 °С с последующей выдержкой до испытания в течение суток при температуре 18 °С.

Для определения концентрации окиси кальция через двое суток из каждого подготовленного образца отбирались по 50 мл водного раствора, который титровался в присутствии фенолфталеина 0,1 N раствором соляной кислоты.

Концентрация окиси кальция в г/л определялась по формуле:

$$\text{CaO} = 768 \cdot A \cdot T / B \quad (2.1),$$

где  $A$  – кол-во кислоты (соляной), израсходованной на титрование;

$T$  - титр соляной кислоты (содержание HCl в г/мл);

$B$  - количество отобранного из колбы раствора в мл.

*Подбор состава легкого бетона на основе пористого силикатнатриевого заполнителя и ГЦПВ осуществлялся расчетно-экспериментальным методом в соответствии с существующими методиками по подбору состава крупнопористого бетона, а также «Рекомендациями по проектированию, изготовлению и применению изделий и конструкций из бетона на гипсоцементно-пуццолановых вяжущих» далее Рекомендации (разработаны на кафедре технологии вяжущих веществ и бетонов МИСИ им. В.В. Куйбышева).*

Подбор состава легкого бетона осуществлялся в следующем порядке:

1. На основе имеющихся характеристик исходных компонентов и требований к бетонной смеси и бетону по данным, приведенным в Рекомендациях, выбирался ориентировочный расход вяжущего.

2. Расход крупного заполнителя рассчитывался, исходя из заданной средней плотности бетона в соответствии с Рекомендациями и в соответствии с методикой по подбору состава крупнопористого керамзитобетона.

3. Расход воды определяют по формуле:

$$B = \frac{HГ \cdot Ц}{100} + \frac{\alpha_{\text{полл}}^k \cdot K_p}{100}, \quad (2.2)$$

где  $\rho_n$  - нормальная плотность ГЦПВ, %;

$\rho$  - расход вяжущего, кг;

$\omega_{\text{погл}}^k$  – водопоглощение пористого заполнителя, %;

$K_p$  - расход пористого заполнителя, кг.

4. Из бетонной смеси изготавливались образцы-кубы для определения прочности и средней плотности бетона.

5. По результатам испытаний проводилась корректировка состава.

*Технические характеристики бетонных смесей и бетона* определяли в соответствии с требованиями ГОСТ 10181-2000 «Смеси бетонные. Методы испытаний», ГОСТ 10180-2012 «Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам», ГОСТ 12730.1-78 «Бетоны. Методы определения плотности», ГОСТ 10060-2012 «Бетоны. Методы определения морозостойкости».

*Определение физико-механических характеристик стеновых блоков из легкого бетона на основе ГЦПВ и пористого силикатнатриевого заполнителя* осуществлялось следующим образом: среднюю плотность блоков определяли в соответствии ГОСТ 12730.1 и ГОСТ 7025; прочность на сжатие целых блоков в соответствии с ГОСТ 8462, морозостойкость определяли на образцах-кубах размером 150x150x150 мм по ГОСТ 10060, теплопроводность определяли по ГОСТ 7076.

Закономерности структурообразования силикатнатриевых композиций изучали с помощью *комплекса современных физико-химических методов анализа*.

*Рентгеноструктурный фазовый анализ (РФА)* проводился на дифрактометрах ДРОН-3 и ДРОН-4 с использованием рентгеновской трубки с медным анодом (Cu-K излучение). Для анализа дифрактограмм использовалась база данных PCPDFWIN, v. 2.02, 1999 г., Международного Центра по дифракционным данным (JCPDS). РФА также проводился на дифрактометре ARL X'TRA на базе научно образовательного центра по нанотехнологиям и наноматериалам (НОЦ НН) СГТУ имени Гагарина Ю.А.

*Инфракрасные спектры образцов* (в виде таблеток с KBr и тонких пленок) регистрировались на ИК-Фурье спектрометре Infracum FT-801.

*Дифференциальный термический анализ (ДТА) и термо-гравиметрический анализ (ТГА)* проводились с помощью программно-аппаратного Комплекса (разработан ООО ИП «ТЕТРАН»). Исследования выполняли на дериватографе Q-1500D (MOM, Будапешт).

*Микроскопические исследования* образцов проводились на просвечивающем электронном микроскопе Zeiss Libra 120 (Германия) на базе Центра коллективного пользования научным оборудованием в области физико-химической биологии и нанобиотехнологии «Симбиоз» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института биохимии и физиологии растений и микроорганизмов Российской академии наук (г. Саратов). Образцы представляли собой тонкодисперсные порошки на основе модифицированной силикатнатриевой системы.

*Определение диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ )* силикатнатриевых образцов осуществлялось на базе научно образовательного центра по нанотехнологиям и наноматериалам (НОЦ НН) СГТУ имени Гагарина Ю.А. методом импедансной спектроскопии. Частотные зависимости комплексного сопротивления – импеданса  $Z^* = (Z' + i Z'')$  полученных образцов (в виде тонкодисперсных порошков) – измеряли с помощью импедансметра Novocontrol Alpha AN from Novocontrol Technologies при шаговом изменении частоты в диапазоне от 0.01 Гц до 1 МГц с амплитудой подаваемого напряжения 100 мВ. Образцы имели толщину около 0,5 мм, к которым серебряным клеем были приклеены контакты диаметром 8 мм. По измеренным значениям действительной и мнимой частей импеданса ( $Z'$  и  $Z''$ ) рассчитывали комплексную удельную проводимость ( $\sigma$ ) по формуле:

$$\sigma^* = \frac{l}{S} Z^{*-1}, \quad (2.3)$$

где  $l$  - толщина образца,  $S$  – площадь контакта.

### 2.3. Математическое планирование эксперимента и статистическая обработка результатов испытаний

С целью оптимизации модифицированных силикатнатриевых составов, обеспечивающих получение композитов с повышенными свойствами, проводилась серия экспериментов с применением методов математического планирования (использовались матрицы полного многофакторного эксперимента).

Кодирование значений факторов производится по формуле:

$$X_i = (x_n - x_{n0}) / r_i \quad (2.4)$$

где  $x_i$  – кодированное значение фактора;  $x_n$  – натуральное значение фактора;  
 $r_i$  - интервал варьирования;  $i$  – номер фактора.

По плану эксперимента для каждого состава изготавливались образцы (в виде стандартных образцов-балочек размером 40×40×160 мм, в виде гранул размером 5-20 мм). Для определения физико-механических параметров каждого состава проводилось не менее шести испытаний.

Статистическая обработка и анализ результатов измерений проводился следующим образом:

1. Отбраковывали аномальные результаты

- a) 
$$\varepsilon_1 = \frac{y_{i \max} - y_{i \text{cp}}}{y_{i \text{cp}}} \cdot 100 \leq 15 \quad (2.5)$$

- б) 
$$\varepsilon_1 = \frac{y_{i \text{cp}} - y_{i \min}}{y_{i \text{cp}}} \cdot 100 \leq 15 \quad (2.6)$$

2. Вычисляли среднее арифметическое значение

$$\bar{y} = \frac{y_{i \max} + y_{i \min} + y_{i \text{cp}}}{3} \quad (2.7)$$

3. Вычисляли среднее квадратическое отклонение

$$\bar{S} = \pm \sqrt{\frac{(y_{i \max} - y_{i \text{cp}})^2 + (y_{i \text{cp}} - y_{i \min})^2}{n - 1}} \quad (2.8)$$

4. Определяли коэффициент вариации

$$v = \pm \left( \frac{\bar{S}}{y} \right) \cdot 100\% \quad (2.9)$$

5. Оценивали точность испытаний

средняя погрешность среднеарифметического (2.10)

$$\Delta y = \pm \frac{\bar{S}}{\sqrt{n}}$$

б) показатель точности (2.11)

$$P = \pm \left( 1 - \frac{\Delta y}{y} \right) \cdot 100\%$$

Обработка экспериментальных данных (статистическая и графическая) проводилась с помощью программ STADIA 8.0., Excel. При обработке данных с помощью пакета STADI A 8.0. осуществляется стандартная выдача результатов, которая включает: значения коэффициентов модели со стандартными ошибками, результаты дисперсионного анализа, статистические характеристики (коэффициент детерминации, множественный коэффициент корреляции, приведенная оценка, стандартная ошибка вычислений, значение статистики Фишера и уровень значимости нулевой гипотезы), многомерный график данных.



### ГЛАВА 3. СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ СИЛИКАТНАТРИЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦИНКОВОЙ СОЛЮ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

#### 3.1. Научно-теоретические предпосылки к модификации силикатнатриевых связующих цинковой солью уксусной кислоты

Композиционные силикатнатриевые материалы представляют собой сложноорганизованные материальные системы с многоуровневой организацией структуры (от нано - до макроуровня). Можно выделить следующие масштабные уровни: **микроструктура** – система, образованная связующим с включением отверждающих и модифицирующих агентов (организация структуры до наноуровня); **мезоструктура** – система, образованная связующим и тонкомолотым наполнителем; **макроструктура** – система, образованная связующим и разного рода заполнителями. Сложность таких систем заключается в многообразии физико-химических явлений структурообразования. В связи с чем, при прогнозировании свойств недостаточно рассматривать только свойства отдельных компонентов. Существенным также является способ взаимодействия компонентов, возможное взаимодействие компонентов или системы с окружающей средой и т.д.

Формирование требуемых физико-механических свойств КСМ обеспечивается эффективным взаимодействием между составляющими на каждом масштабном уровне. Микроструктура в композиционных силикатнатриевых материалах формируется связующим с включением отвердителя и модифицирующих добавок. Традиционно для отверждения СНС используют кремнефтористый натрий (КН), занимающий особое место среди отвердителей, повышающих модуль жидкого стекла. Полагаем, что повышение водостойкости на уровне формирования микроструктуры, возможно, достигнуть введением в вяжущую систему солей поливалентных металлов. Вместе с тем, модифицирующее соединение должно обеспечить сохранение целостности вяжущей системы.

С точки зрения возможного совмещения, наибольшей эффективности и рациональности применения соединений такого рода в модифицировании СНС целесообразно предъявить к ним следующие требования: металлсодержащие комплексы должны быть водорастворимыми; наименьшая дестабилизация системы связующего в присутствии электролита-коагулянта; конечные продукты взаимодействия должны быть труднорастворимыми в воде; термолиз соли должен проходить до соответствующего оксида при относительно низкой температуре; значения рН осаждения гидроксида металла должны находиться в пределах 10-13; доступность, не токсичность.

В соответствии с указанными требованиями в таблице 3.1 приведены ориентировочные значения рН осаждения гидроокисей соответствующих металлов из растворов их солей с учетом образования гидроксокомплексов [145,146] в таблице 3.2 приведены некоторые физико-химические свойства ацетатов, нитратов, сульфатов и оксалатов, содержащие ионы цинка, кальция, магния, алюминия. Представленные данные отражают способность или неспособность соединений эффективно взаимодействовать с водными щелочными растворами силикатов натрия.

Таблица 3.1 – рН осаждения гидроокисей некоторых поливалентных металлов (ориентировочные значения с учетом образования гидроксокомплексов)

№ п/п	Гидрооксид	Значения рН			Гидроксокомплекс
		Полного осаждения	Начало растворения осадка (осаждение перестает быть полным)	Полное растворение выпавшего осадка	
1	$\text{Al}(\text{OH})_3$	5,2	7,8	10,8	$[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^-$
2	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	8	10,5	12-13	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$
3	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	12,4	14*	-	$[\text{Mg}(\text{OH})_4]^{2-}$
4	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	-	-	-	-

\* 20-30 % раствор NaOH

Таблица 3.2 – Физико-химические свойства солей поливалентных металлов

№ п/п	Наименование соли	Химическая формула	Кислота, образующая соединение	Растворимость в воде (г/100мл)	Среда водного раствора*	Температура разложения до оксида металла**	Растворимость гидроксида металла (г/100 г воды)*	Растворимость силикатов (г/100 г воды)*
1	Нитрат цинка	$Zn(NO_3)_2$	сильная	128	кислая	240-300	<0,01	<0,01
2	Нитрат кальция	$Ca(NO_3)_2$	сильная	121,2	нейтральная	500	0,01-1	<0,01
3	Нитрат магния	$Mg(NO_3)_2$	сильная	73,3	кислая	300	0,01-1	<0,01
4	Нитрат алюминия	$Al(NO_3)_3$	сильная	63,7	кислая	500-550	<0,01	-
5	Сульфат цинка	$ZnSO_4$	сильная	22	кислая	600-900	<0,01	<0,01
6	Сульфат кальция	$CaSO_4$	сильная	0,2036	нейтральная	1450	0,01-1	<0,01
7	Сульфат магния	$MgSO_4$	сильная	35,1	кислая	1200	0,01-1	<0,01
8	Сульфат алюминия	$Al_2(SO_4)_3$	сильная	23,9	кислая	770-860	<0,01	-
9	Ацетат цинка	$Zn(O_2CCH_3)_2$	слабая	43	щелочная	330-450	<0,01	<0,01
10	Ацетат кальция	$Ca(CH_3COO)_2$	слабая	40	щелочная	825	0,01-1	<0,01
11	Ацетат магния	$Mg(CH_3COO)_2$	слабая	65,6	щелочная	330	0,01-1	<0,01
12	Ацетат алюминия	$Al(CH_3COO)_3$	слабая	0,01-1	щелочная	600-850	<0,01	-
13	Оксалат цинка	$ZnC_2O_4 \cdot nH_2O$	сильная	0,01-1	-	400	<0,01	<0,01
14	Оксалат кальция	$CaC_2O_4 \cdot nH_2O$	сильная	0,00067	-	700-800	0,01-1	<0,01
15	Оксалат магния	$MgC_2O_4 \cdot nH_2O$	сильная	0,038	-	500	0,01-1	<0,01
16	Оксалат алюминия	$Al_2(C_2O_4)_3 \cdot nH_2O$	сильная	0,01-1	-	200-400	<0,01	-

\*в соответствии с таблицей растворимости  
 \*\* по справочным данным и научным работам соответствующей направленности

На основании сравнительного анализа физико-химических свойств ацетатов, нитратов, сульфатов и оксалатов, которые содержат ионы  $Zn^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ , сделан следующий вывод. В качестве модификаторов более предпочтительна ацетатная группа, образованная слабой уксусной кислотой, которая по известным данным в меньшей степени дестабилизирует силикатнатриевую систему. В свою очередь из ацетатной группы металлов наиболее предпочтителен уксуснокислый цинк (ацетат цинка) в виду: достаточной растворимости в воде (28...43 г/100 мл); возможного осаждения  $Zn(OH)_2$  из соответствующей соли в щелочной системе СНС; термическое разложение АЦ проходит стадийно с образованием  $ZnO$  при  $T=330-450$  °С; АЦ относится к 3 классу опасности, доступен и достаточно широко применяется в различных областях промышленности. Кроме этого известно о способности атома цинка замещать атомы кремния в кремнекислородных тетраэдрах. При этом образуются кислотные центры с двумя катионами натрия. Такие комплексы подобны нерастворимой в воде натриевой соли сильной кислоты.

Авторами работы [16] показано, что вследствие того что атом цинка образует два кислотных центра цинкосодержащие стекла обладают такой же водостойкостью как и стекла, модифицированные бором или алюминием с удвоенным отношением  $M/Si$ .

## **3.2. Начальные этапы структурообразования**

### **3.2.1. Повышение эффективности модификации силикатнатриевых связующих цинковой солью уксусной кислоты**

Анализируя возможное совмещение ацетата цинка с водными щелочными растворами силикатов натрия можно предположить два механизма перехода соли цинка в  $Zn(OH)_2$  и  $ZnO$  и образование возможных продуктов реакции, как в нормальных условиях, так и при воздействии повышенных температур, которые представлены на рисунке 3.1.

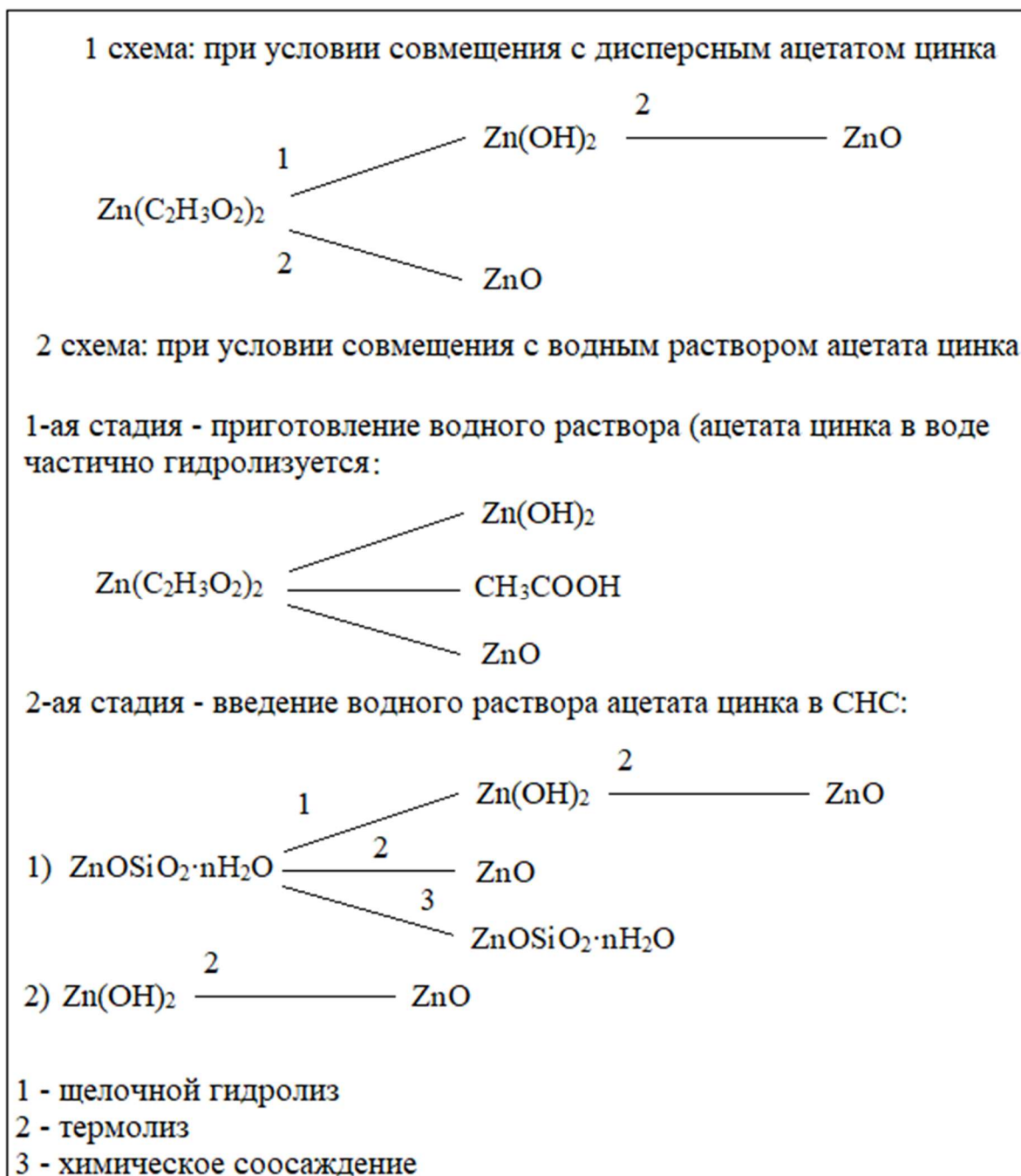


Рисунок 3.1 – Возможные механизмы перехода соли цинка в  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  и  $\text{ZnO}$  в системе связующего

Исходя из данного предположения проводилось исследование по выявлению наиболее эффективного способа введения предлагаемого модификатора в СНС. Исследование проводилось следующим образом. Цинковая соль уксусной кислоты (ацетат цинка) вводилась в жидкое натриевое стекло как в виде сухого тонкодисперсного компонента, так и в виде насыщенного водного раствора

(раствор с максимальной концентрацией вещества 20...28 %), который получали путем смешивания дигидрата АЦ с водой температурой 16...25 °С.

В процессе исследования эффективность совмещения СНС с ацетатом цинка оценивалась как визуально, так посредством сравнения показателей предела прочности на сжатие и коэффициента размягчения ( $K_p$ ) контрольных образцов с отвердителем – кремнефтористым натрием (состав №1) и образцов, которые дополнительно содержали ацетат цинка (составы №2-8). При изготовлении образцов в качестве наполнителя применялся тонкомолотый кварцевый песок ( $S_{уд}=250-330 \text{ м}^2/\text{кг}$ ), расход кремнефтористого натрия составлял 10 % по массе связующего. Образцы после суточного твердения в нормальных условиях выдерживались в течение 2 часов в сушильном шкафу с подъемом температуры до 110 °С. Испытание образцов на прочность ( $R_{сж}$ ) проводилось через 7 суток после тепловой обработки. Для определения коэффициента размягчения ( $K_p$ ) водонасыщение образцов осуществлялось в течение 2-х суток в водопроводной воде. Результаты исследования представлены в таблицах 3.3 и 3.4.

Таблица 3.3 – Составы исследуемых силикатнатриевых композиций

Наименование компонентов сырьевой смеси	Соотношение компонентов сырьевой смеси, масс. %							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Дигидрат ацетата цинка вводился в связующее в виде водного раствора*								
Жидкое натриевое стекло	25,2	25,2	25,2	25,2	25,2	25,2	25,2	25,2
Дигидрат ацетата цинка *	0	0,3	0,9	1,5	2,1	3	3,6	4,5
Кремнефтористый натрий	2,52	2,52	2,52	2,52	2,52	2,52	2,52	2,52
Тонкомолотый кварцевый наполнитель	ост.	ост.	ост.	ост.	ост.	ост.	ост.	ост.
Дигидрат ацетата цинка вводился в связующее в виде тонкодисперсного компонента								
Жидкое натриевое стекло	25,2	25,2	25,2	25,2	25,2	25,2	25,2	25,2
Дигидрат ацетата цинка*	0	0,3	0,9	1,5	2,1	3	3,6	4,5
Кремнефтористый натрий	2,52	2,52	2,52	2,52	2,52	2,52	2,52	2,52
Кварцевый наполнитель	ост.	ост.	ост.	ост.	ост.	ост.	ост.	ост.
*% по массе связующего в пересчете на основное вещество								

Таблица 3.4 – Показатели физико-механических параметров образцов на основе исследуемых композиций

Физико-механические параметры композитов	Показатели физико-механических параметров							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Дигидрат ацетата цинка вводился в связующее в виде водного раствора *								
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1,89	1,91	1,88	1,84	1,84	1,81	1,75	1,56
Прочность $R_{сж}$ до водонасыщения, МПа	22,1	18,7	19,2	23,3	28	29,1	30,3	17,2
Прочность $R_{сж}$ после водонасыщения, МПа	14,8	14,1	15,3	19,1	23,5	23,8	24,5	10,1
Коэффициент размягчения	0,67	0,68	0,72	0,77	0,82	0,81	0,8	0,59
Дигидрат ацетата цинка вводился в связующее в виде тонкодисперсного компонента								
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1,89	1,87	1,83	1,79	1,77	1,72	1,64	1,51
Прочность $R_{сж}$ до водонасыщения, МПа	22,1	21,8	20,5	18,7	16,3	16	15,8	9,1
Прочность $R_{сж}$ после водонасыщения, МПа	14,8	14,6	13,3	11,7	9,9	9,6	9,2	3,8
Коэффициент размягчения	0,67	0,67	0,65	0,63	0,61	0,6	0,58	0,42

По результатам испытаний образцы на основе контрольного состава обладают прочностью при сжатии  $R_{сж}=22,1$  МПа и коэффициентом размягчения  $K_p=0,67$ . Анализ экспериментальных данных показывает, что введение ацетата цинка (дигидрата ацетата цинка) в виде дисперсного сухого компонента приводит к некоторому снижению значений предела прочности на сжатие и коэффициента размягчения относительно контрольного состава (рисунок 3.2), очевидно, за счет недостаточно равномерного распределения связующего между зернами наполнителя. В результате неполной реакции гидролиза уксуснокислого цинка в водном щелочном растворе силиката натрия образуются активные адсорбционные центры в виде не равномерно распределенных дисперсных частиц модификатора, в связи с чем, плёночная матрица связующего становится прерывистой на участках поверхности наполнителя.

На рисунке 3.2 также приведены экспериментальные данные, отражающие изменение значений предела прочности на сжатие и коэффициента размягчения в

зависимости от содержания ацетата цинка в композиции в виде водного раствора в пересчете на основное вещество. Зависимости носят преимущественно экстремальный характер. Образцы на основе составов, содержащих рациональное количество ацетата цинка в виде водного раствора, обладают повышенными прочностью и водостойкостью ( $R_{сж}=27,3-30,4$  МПа;  $K_p=0,8-0,82$ ) по сравнению с контрольными составами ( $R_{сж}=22,1$  МПа;  $K_p=0,67$ ), очевидно, за счет полноценного химического взаимодействия, сопровождающегося образованием водонерастворимых соединений. Наиболее рациональное содержание ацетата цинка в композиции в пересчете на основное вещество составляет 2,1-3,6 % по массе СНС. При введении модификатора более 3,6 % по массе СНС наблюдается выраженная коагуляция СНС с потерей связности композиции и как следствие снижение прочности  $R_{сж}$  и водостойкости.

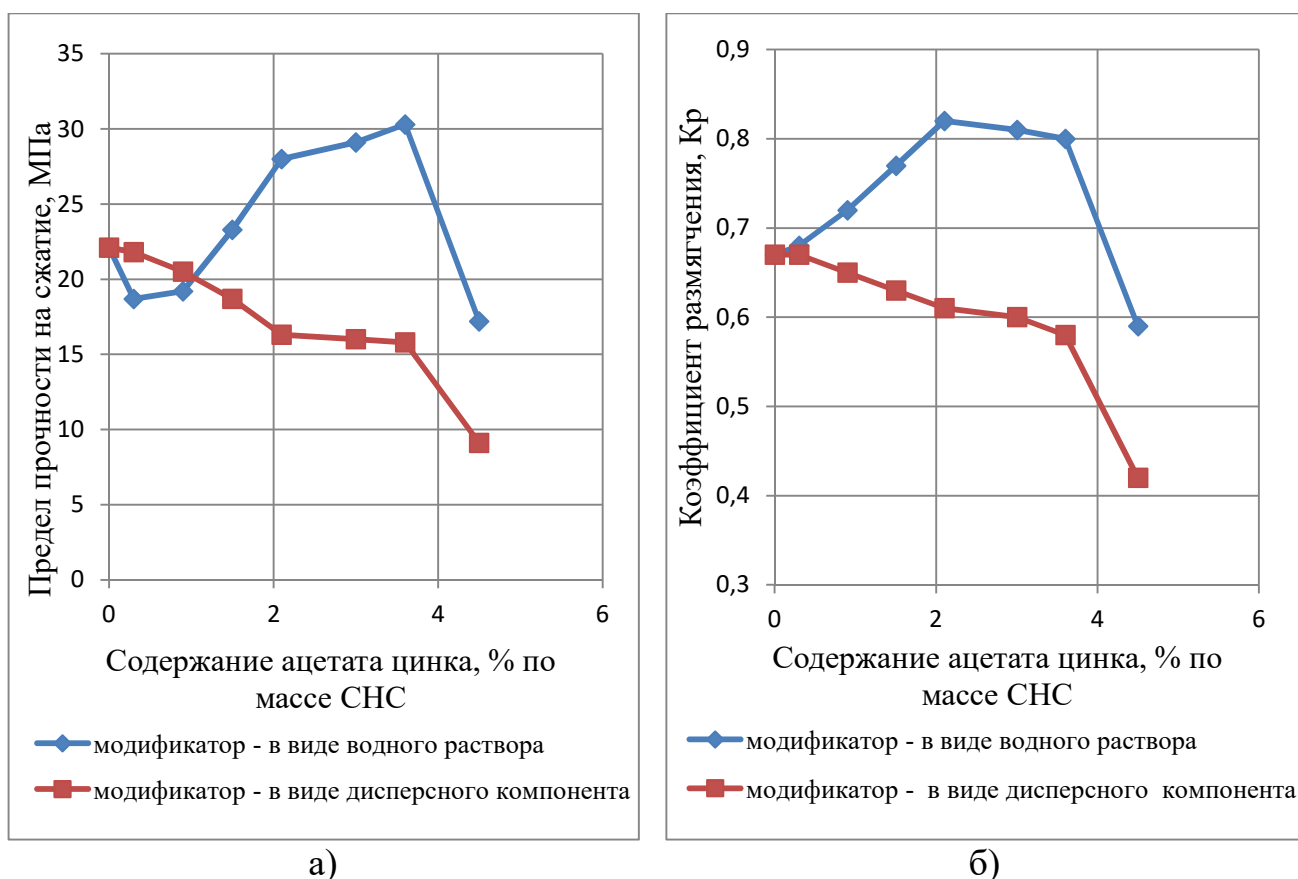


Рисунок 3.2 – Зависимости: а) прочности ( $R_{сж}$ ); б) водостойкости от содержания ацетата цинка в СНК

Таким образом, как и предполагалось слабая уксусная кислота, которая содержится в модифицирующем соединении, позволяет ввести достаточное



количество основного вещества (ацетата цинка) в связующее без структурных нарушений последнего, обеспечивая тем самым повышение водостойкости.

Отмечается увеличение прочности  $R_{сж}$  модифицированных образцов на 20-30 % относительно контрольного состава. Известно, что такие органические соединения как триацетин (триглицерид уксусной кислоты), ацетоуксусный эфир и др., способствуя выделению кремнегеля, повышают адгезию к кварцевому наполнителю и увеличивают прочность на 80-220 % при воздушном твердении и на 20-34 % при тепловой обработке [1].

Целесообразность применения ацетата цинка в силикатнатриевых композициях как водоупрочняющего модификатора оценивалась по средствам его сравнения с оксидом цинка (как наиболее часто применяемого цинкосодержащего модификатора в силикатнатриевых композициях строительного назначения). Критериями эффективности являлись: ценовой диапазон модификаторов, расход модификатора по массе связующего в пересчете на основное вещество и показатель водостойкости (коэффициент размягчения) соответствующего композита (таблица 3.5).

Приготовление композиций и их отверждение осуществлялось в равнозначных условиях, описанных выше. В процессе исследований установлено, что повышение прочности  $R_{сж}$  и водостойкости достигается введением оксида цинка непосредственно в силикатнатриевое связующее отдельно от тонкомолотого наполнителя [147].

Таблица 3.5 – Показатели оценочных параметров цинкосодержащих модификаторов

Наименование модификатора	Цена розничная*, руб/кг	Рациональный расход по массе связующего, %	$K_p$
Оксид цинка (ЧДА)	530	7,2-10	0,8-0,83
Дигидрат ацетата цинка (ЧДА)	350	2,1-3,6	0,8-0,82
цены 2016 г. в компаниях по продажам химических реактивов г. Саратова (фасовка по 0,5 кг)			

Результаты исследования показали, что значения коэффициента размягчения при использовании ацетата и оксида цинка в пределах установленного оптимума находится примерно на одном уровне. Однако повышение показателя

водостойкости композитов в случае применения ацетата цинка, в виде водного раствора, достигается меньшим расходом компонента по массе связующего в пересчете на основное вещество. Последнее указывает на то, что процесс образования труднорастворимых комплексов в случае применения водного раствора ацетата цинка проходит несколько эффективнее. При этом следует отметить, что стоимость дигидрата ацетата цинка ниже стоимости соответствующего оксида.

В целом полученные результаты свидетельствуют об эффективности модификации СНС водными растворами ацетата цинка и позволяют прийти к выводу, что формирование труднорастворимых цинкосодержащих соединений в исследуемой системе в значительной степени осуществляется уже на начальных этапах структурообразования композиций.

### **3.2.2. Исследование химического взаимодействия в системе силикатнатриевое связующее – водный раствор ацетата цинка**

Изучение механизма образования труднорастворимых соединений в системе силикатнатриевое связующее – водный раствор АЦ позволит выявить факторы, которые могут оказывать доминирующее влияние на рассматриваемое свойство (водостойкость) на уровне формирования микроструктуры материалов.

Ацетат цинк, вводился в СНС в виде насыщенного водного раствора (раствор с максимальной концентрацией вещества 20...28 %, который получали путем смешивания дигидрата АЦ с водой температурой 16...25 °С). В результате щелочного гидролиза АЦ в системе СНС наблюдается выпадение белого осадка в виде объемистых волокнистых (рыхлых) сгустков (рисунок 3.3).

Для оценки фазового состава модифицированного СНС проведен рентгенофазовый анализ (РФА) образцов, с различным содержанием 24 % водного раствора АЦ в композициях. Также в процессе исследования варьировалось время

перемешивания композиций от 30 сек до 1,5 мин. Силикатнатриевые композиции подвергались тепловой обработке при  $T=110-180$  °С.



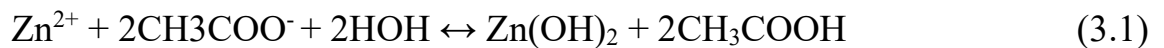
Рисунок 3.3 – Микроснимки пленок модифицированного СНС

На дифрактограммах образцов двухводного уксуснокислого цинка, все линии принадлежат фазе  $\beta$ - $C_4H_6O_4Zn$ .

Данные РФА показывают (рисунок 3.4), что не модифицированная силикатнатриевая система полностью находится в рентгеноаморфном состоянии. Для образцов связующего, модифицированного АЦ в виде 24 % водного раствора, также характерно большое количество аморфной фазы. Однако, отдельные кристаллические рефлексы рентгеновского спектра в модифицированных образцах с большей долей вероятности свидетельствуют о присутствии в системе фаз гидроортосиликата цинка  $Zn_2SiO_4 \cdot H_2O$  и гидрокиси цинка  $\gamma$ - $Zn(OH)_2$  (рисунок 3.5). Кроме этого наличие характерных кристаллических рефлексов не исключает возможного присутствия таких фаз, как  $\beta$ - $Zn_2SiO_4$  и  $\delta$ - $Zn(OH)_2 \cdot 0,5H_2O$ .

Образование труднорастворимого  $Zn_2SiO_4 \cdot H_2O$  может быть результатом химического соосаждения при взаимодействии водного щелочного раствора силиката натрия и водного раствора АЦ. Известно, что осаждение силикатов щелочноземельных, многовалентных и тяжелых металлов возможно, как правило, при рН чуть меньших, чем рН осаждения соответствующих им гидроксидов, в связи с чем, при смешивании двух растворов всегда образуются гидроксиды металлов и кремнегель (в большем или меньшем количестве в зависимости от интенсивности перемешивания) [33].

Кроме цинкосодержащих соединений на дифрактограммах всех модифицированных образцов фиксируются характерные рентгеновские линии, указывающие на кристаллизацию ацетата натрия  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (растворимость в воде 76 г/100 мл) в результате прохождения следующих процессов. Ацетат цинка, являющийся солью слабой кислоты и слабого основания, в воде подвергается частичному гидролизу и образует в растворе, который характеризуется слабощелочной средой, ионы  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ . Следует отметить, что рН при гидролизе таких солей зависит только от величины констант гидролиза, а не от начальной концентрации соли. В водном растворе ацетата цинка устанавливается следующее равновесное состояние:



Уксусная кислота, которая содержится в водном растворе АЦ, при взаимодействии со щелочью дает соли-ацетаты (ацетат натрия) и одновременно способствует выделению кремниевой кислоты:

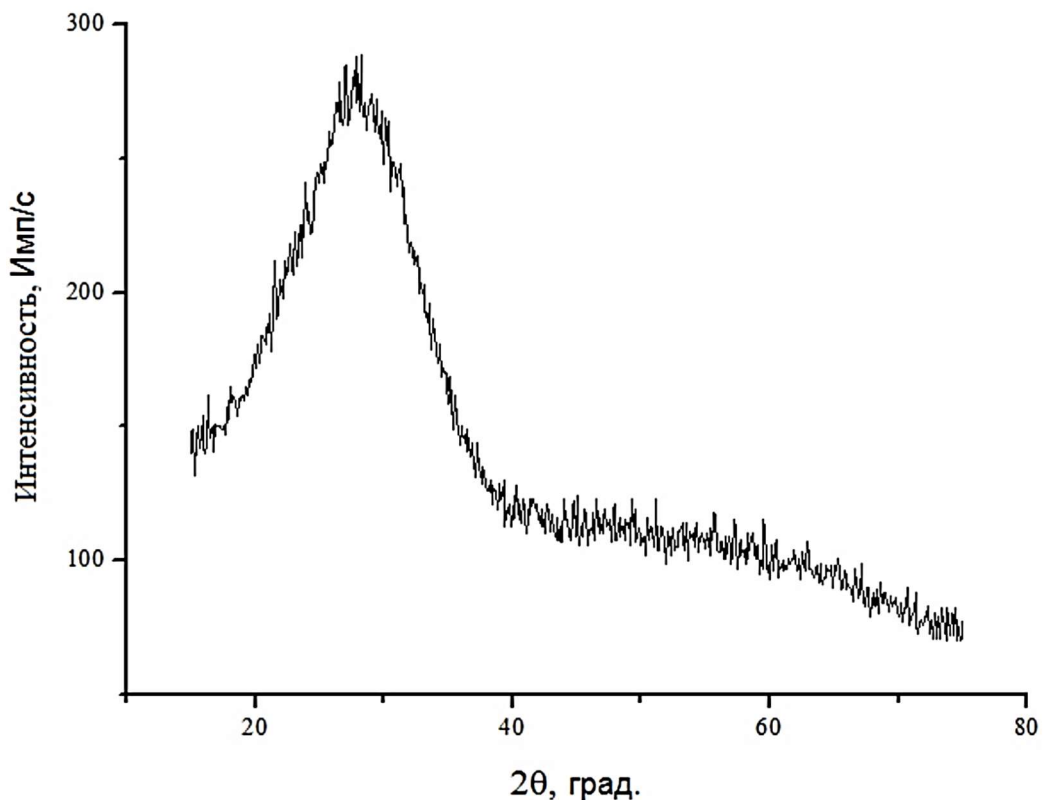
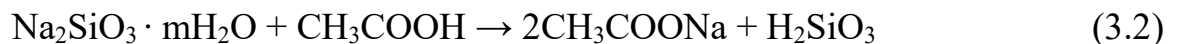
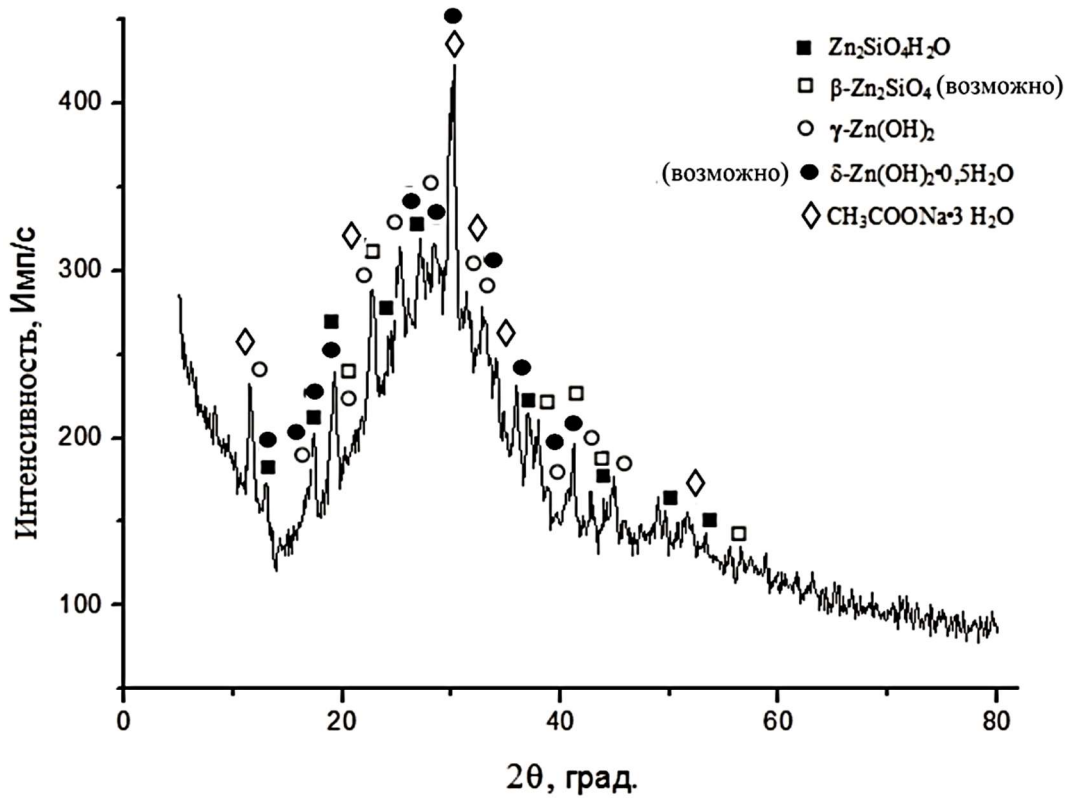
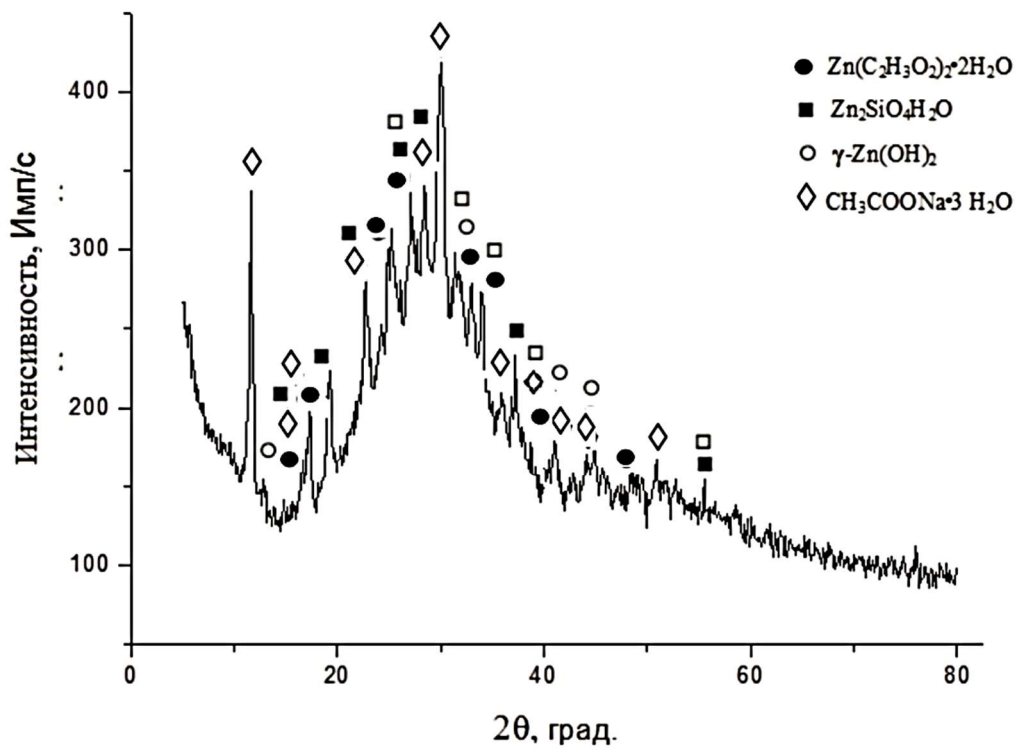


Рисунок 3.4 – Дифрактограмма обезвоженного жидкого натриевого стекла,  
 $T=110\text{ }^\circ\text{C}$



а)



б)

Рисунок 3.5 – Дифрактограммы СНС, модифицированного 24 % водным раствором АЦ: а) 10 % по массе СНС; б) 15 % по массе СНС,  $T=110-180\text{ }^\circ\text{C}$

Нельзя не отметить, что в системе связующего, модифицированного тонкодисперсным АЦ, независимо от соотношения реагирующих компонентов и времени перемешивания композиций присутствуют доминирующие кристаллические фазы не гидролизованного ацетата цинка  $Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$ ,  $Zn(C_2H_3O_2)_2$  (рисунок 3.6.). Это подтверждает неполноценность химического взаимодействия между связующим и модификатором при таких условиях совмещения именно на начальных этапах структурообразования композиций. Однако наличие отдельных кристаллических рефлексов рентгеновского спектра не исключает возможного присутствия в системе фаз  $Zn_2SiO_4H_2O$  и  $\gamma-Zn(OH)_2$ .

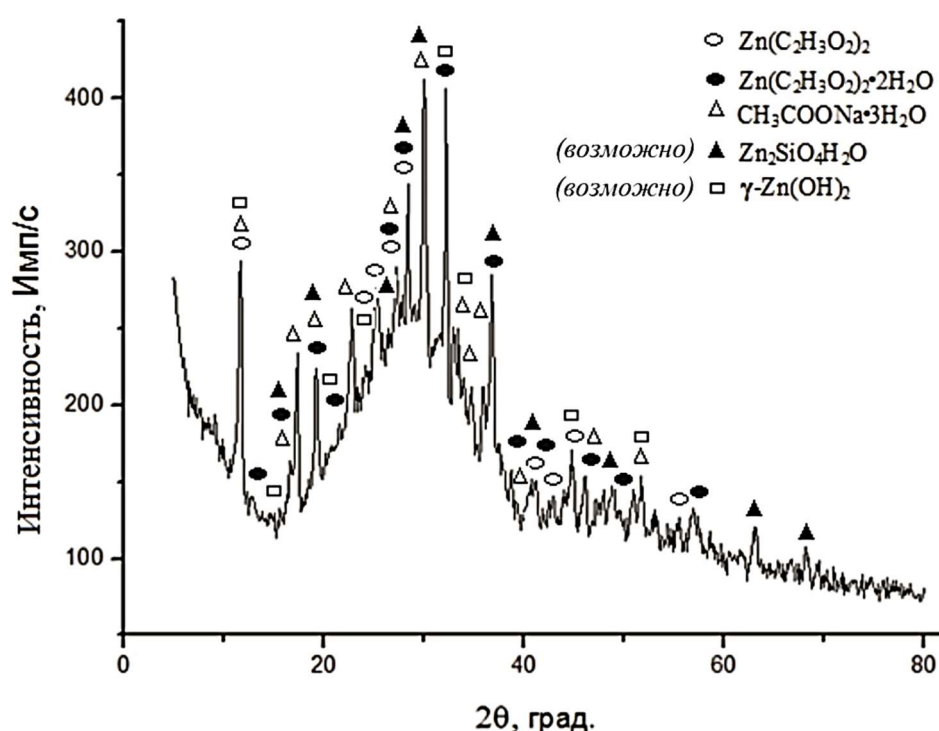


Рисунок 3.6 – Дифрактограмма СНС, модифицированного ацетатом цинка в виде тонкодисперсного компонента,  $T=110-180\text{ }^{\circ}\text{C}$

Идентификация различных форм силикатов цинка на дифрактограммах образцов модифицированных водными растворами АЦ затруднена в связи с большим количеством аморфной фазы, наложением дифракционных линий. Дополнительно различные образования силикатов цинка и натрия могут находиться в аморфном состоянии. И как следствие, не представляется возможным определение количественного содержания соединений в зависимости от соотношения СНС – модификатор методом количественного РФА.

Однако, сравнительный анализ дифрактограмм образцов с различным содержанием 24 % водного раствора ацетата цинка в композициях позволил выявить некоторые фазовые изменения (таблица 3.6).

Таблица 3.6 - Анализ фазового состава образцов при различных вариациях реагирующих компонентов методом РФА

Состав сырьевой смеси	Идентифицированные соединения						K <sub>p</sub>	R <sub>сжс</sub> , МПа
	Zn(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O, Zn(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	δ-Zn(OH) <sub>2</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O	γ-Zn(OH) <sub>2</sub>	Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> COONa·3H <sub>2</sub> O	β-Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>		
СНС - 100 масс.ч. модификатор – 5 % по массе СНС*	–	±**	+	+	+	±**	0,77	23,3
СНС - 100 масс.ч. модификатор – 7 % по массе СНС*	–	±**	+	+	+	±**	0,84	28,0
СНС - 100 масс.ч. модификатор – 10 % по массе СНС*	–	±**	+	+	+	±**	0,82	29,1
СНС - 100 масс.ч. модификатор – 12 % по массе СНС*	–	±**	+	+	+	±**	0,8	30,3
СНС - 100 масс.ч. модификатор* – 15 % по СНС ***	+	–	+	+	+	–	0,54	17,2
*время перемешивания композиций 2 мин; температура отверждения T=110-180 °C; **возможное присутствие соединения; ***выраженная коагуляция СНС; при изготовлении стандартных образцов-балочек использовался отвердитель – КН (10 % по массе СНС); наполнитель - тонкомолотый кварцевый песок (S <sub>уд</sub> =250-330 м <sup>2</sup> /кг); T=110 °C								

Выявлено, что ацетат цинка, введенный в СНС в виде 24 % водного раствора в пределах 12 % по массе СНС полностью подвергается щелочному гидролизу с образованием идентифицированных силикатов и гидроксидов цинка. Перемешивание модифицированных композиций осуществлялось в течение 2 мин. Фазы цинковой соли Zn(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O и Zn(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> независимо от времени перемешивания композиций, присутствуют в образцах с содержанием модификатора в количестве 15 % по массе СНС. При этом на соответствующих дифрактограммах отсутствуют рефлексы, характерные для фаз δ-Zn(OH)<sub>2</sub>·0,5H<sub>2</sub>O и

$\beta$ - $Zn_2SiO_4$ . Обращает на себя внимание также то, что с увеличением содержания модифицирующего раствора в композициях от 10 % до 15 % по массе СНС, интенсивность характерных линий фаз  $Zn_2SiO_4 \cdot H_2O$  и  $\gamma$ - $Zn(OH)_2$  на дифрактограммах практически не меняется. Однако наблюдается усиление рефлексов фазы трехводного ацетата цинка  $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ , что косвенно указывает на повышение его содержания в силикатнатриевой системе.

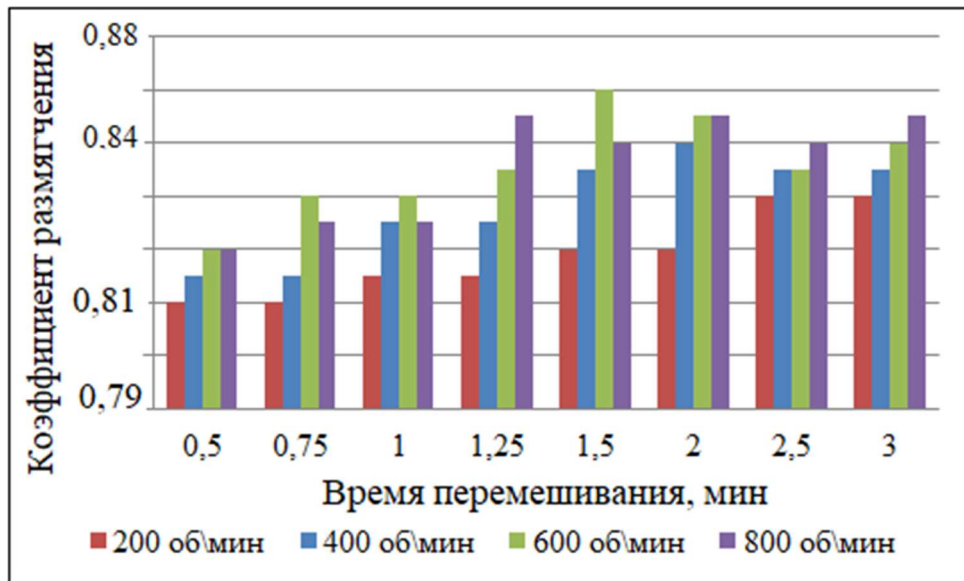
Структурные изменения в силикатнатриевой системе в зависимости от содержания 24 % водного раствора АЦ достаточно явно проявляются в изменении водостойкости таблица 3.6. Существенное повышение значения  $K_p$  (на 20-23 %) относительно контрольного состава отмечается при содержании водного раствора ацетата цинка в пределах 7-12 % по массе СНС. Учитывая, что образующийся при модифицировании ацетат натрия является легко растворимым в воде соединением (76 г/100 мл) и на основании данных РФА, можно прийти к выводу, что постепенное снижение значения  $K_p$  после достижения максимума при 7% содержании модификатора (таблица 3.6) обусловлено повышением его содержания в силикатнатриевой системе. Резкое снижение значения  $K_p$  при 15% содержании модификатора в большей степени вызвано деструктивными процессами СНС.

В процессе исследования также было установлено, что с увеличением скорости перемешивания, модифицированных композиций от 200 об/мин до 600 об/мин уменьшается время (от 1,5 мин до 45 с) для достижения однородности смеси и наиболее полного щелочного гидролиза цинковой соли в системе связующего, что подтверждается отсутствием рентгеновских линий идентичных фазам цинковой соли на соответствующих дифрактограммах. Известно, что при смешивании растворимых силикатов с растворами солей поливалентных металлов характер получаемого осадка даже в идентичных условиях может в значительной степени изменяться от интенсивности перемешивания.

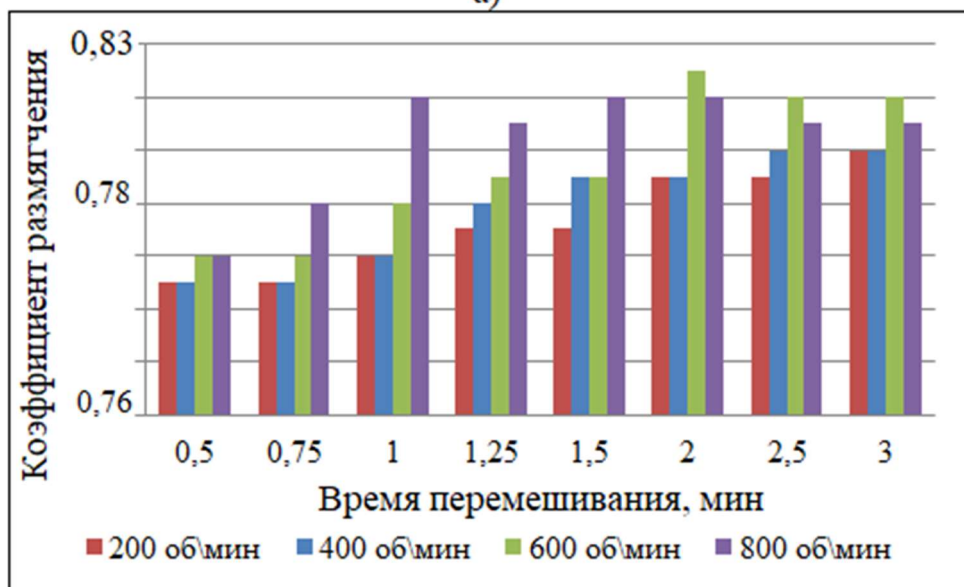
Исходя из вышесказанного, изучено влияние времени и скорости перемешивания водных растворов ацетата цинка и силиката натрия на водостойкость. Исследованию подвергались композиции на основе рационально модифицированных составов. Изменение значений  $K_p$  образцов в зависимости от



времени и скорости перемешивания связующего с 24 % водным раствором ацетата цинка в количестве 7 % и 10 % по массе СНС представлено на рисунке 3.7.



а)



б)

Рисунок 3.7 – Водостойкость образцов в зависимости от параметров перемешивания СНС, модифицированного 24 % водным раствором АЦ:

а) 7 % по массе СНС; б) 10 % по массе СНС

Приготовление композиций осуществлялось по отдельной технологии путем последовательного смешивания СНС с 24 % водным раствором ацетата цинка (время перемешивания варьировалось от 30 с до 3 мин, скорость перемешивания от 200 об/мин до 800 об/мин), далее с кремнефтористым натрием и

тонкомолотым кварцевым наполнителем. Исследование проводилось с помощью лабораторного смесителя принудительного действия.

Максимальные значения  $K_p$  получены при следующих параметрах перемешивания реагирующих компонентов: скорость перемешивания 600 об/мин; время перемешивания 1,5-2,0 мин. При этом с увеличением скорости перемешивания, модифицированного СНС от 200 об/мин до 600 об/мин отмечается некоторое повышение значений  $K_p$  (от  $0,79 \div 0,81$  до  $0,82 \div 0,85$ ), что может быть результатом наиболее полноценного гидролиза ацетата цинка в системе СНС с образованием труднорастворимых силикатов цинка и малорастворимых гидроокисей. Полагаем также, что это связано с продуктивностью процесса осаждения  $Zn_2SiO_4 \cdot H_2O$  за счет более интенсивного перемешивания смеси.

Теоретической основой для интерпретации экспериментальных данных послужили труды Р.Айлера. Отмечается, что механизм формирования осадка при взаимодействии с водными растворами силикатов натрия с солями поливалентных металлов в отсутствие перемешивания особенно заметен, когда кристаллы солей металлов опускаются в относительно концентрированный раствор силиката металла. Как только соль металла растворяется, между двумя растворами образуется мембрана, состоящая из аморфного силиката металла (ранее показано, что в образцах СНС с тонкодисперсным дигидратом ацетата цинка присутствует фаза  $Zn_2SiO_4 \cdot H_2O$ ). Далее отмечается, что в связи с тем, что гидроксил-ионы и ионы водорода быстро диффундируют, то со стороны соли металла формируется гидроксид металла, а со стороны силиката – гель кремнезема. Однако, в условиях, когда оба раствора (силиката натрия и соли металла) находятся в зоне интенсивного действия силы сдвига, получаемой за счет энергичного перемешивания смеси, образуется более однородный аморфный силикат металла.

Для получения дополнительных сведений о структурно-химических изменениях модифицированного связующего проведен ИК-спектроскопический анализ образцов с различным содержанием 24 % водного раствора ацетата цинка в композициях. В ИК-спектре 24 % водного раствора ацетата цинка выделяются следующие характеристические полосы поглощения: широкая полоса в области

3387  $\text{см}^{-1}$  – валентные колебания ОН; широкая полоса в области 2128  $\text{см}^{-1}$  – составные колебания молекул воды; полоса в области 1640  $\text{см}^{-1}$  – деформационные колебания ОН; широкая полоса в области 667  $\text{см}^{-1}$  – либрационные колебания молекул воды; 1572  $\text{см}^{-1}$ , 1411  $\text{см}^{-1}$  – валентные асимметричные и симметричные ионизированной карбоксильной группы; 1344  $\text{см}^{-1}$  – деформационные  $\text{CH}_3$ ; 1021  $\text{см}^{-1}$ , 1052  $\text{см}^{-1}$  – различные валентные – C-C -, -C-O-C-.

В ИК-спектре пленки СНС (рисунок 3.8) выделяются следующие характеристические полосы поглощения: широкая полоса в области 3500  $\text{см}^{-1}$  – валентные колебания ОН; широкая полоса в области 2200  $\text{см}^{-1}$  – составные колебания молекул воды; полоса в области 1660  $\text{см}^{-1}$  – деформационные колебания ОН; широкая полоса в области 650  $\text{см}^{-1}$  – либрационные колебания молекул воды; полосы в области 1120, 1020, 890  $\text{см}^{-1}$  – различные валентные колебания Si-O-Si и Si-O. При модифицировании СНС 24 % водным раствором ацетата цинка (пленки снимали после суточной выдержки) (рисунок 3.10) в ИК-спектрах наблюдаются изменения в области частот 1120  $\text{см}^{-1}$  и 1020  $\text{см}^{-1}$ . Перераспределение интенсивностей полос и смещение максимумов в указанной области могут свидетельствовать о процессах поликонденсации  $\text{SiO}_4$  - тетраэдров. Появляются полосы ионизированной карбоксильной группы – в области 1560  $\text{см}^{-1}$  и полосы деформационных колебаний групп  $\text{CH}_3$  в области 1420  $\text{см}^{-1}$ , указывающие на образование ацетата натрия.

В научно-технической литературе есть сведения, что в подобных системах ответственным за нарастание прочности, помимо образующегося геля кремниевой кислоты, может также являться трехводный ацетат натрия. Авторы работы исследовали систему жидкое стекло – триацетин [12]. Отмечается, что сросшиеся между собой кристаллы трехводного ацетата натрия образуют непрерывную сетчатую фазу, способствующую некоторому упрочнению пленки.

Следует отметить, что на ИК-спектре пленки модифицированного СНС с повышением концентрации АЦ (рисунок 3.10) наблюдается появление полосы поглощения в области 500-600  $\text{см}^{-1}$  (573  $\text{см}^{-1}$ ), которая в соответствии с данными [148] может быть характерна для связи Zn-O в тетраэдрической координации.

Однако отсутствие в данном случае полосы поглощения  $624 \text{ см}^{-1}$ , которая наблюдается на спектрах, представленных на рисунках 3.8 и 3.9 вызывает некоторые сомнения такой интерпретации, в связи с тем, что частота  $573 \text{ см}^{-1}$  может относиться к либрационным колебаниям молекул воды.

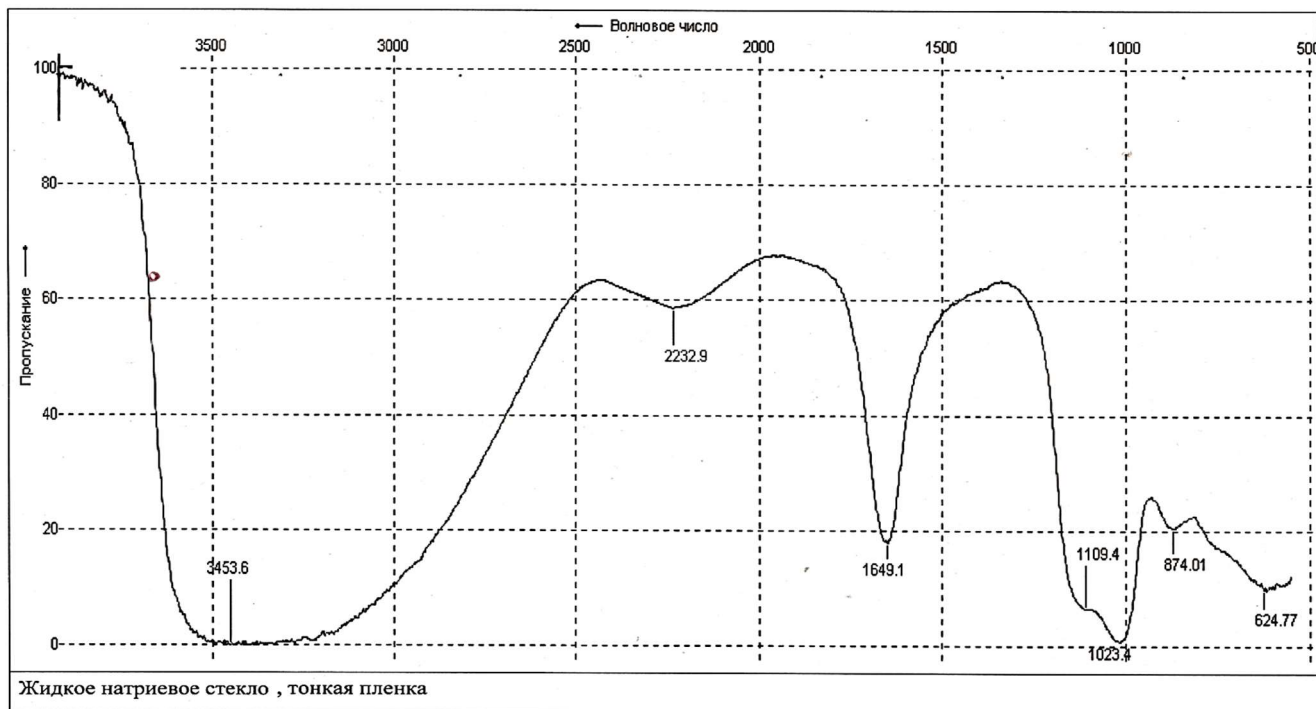


Рисунок 3.8 – ИК-спектр СНС, тонкая пленка

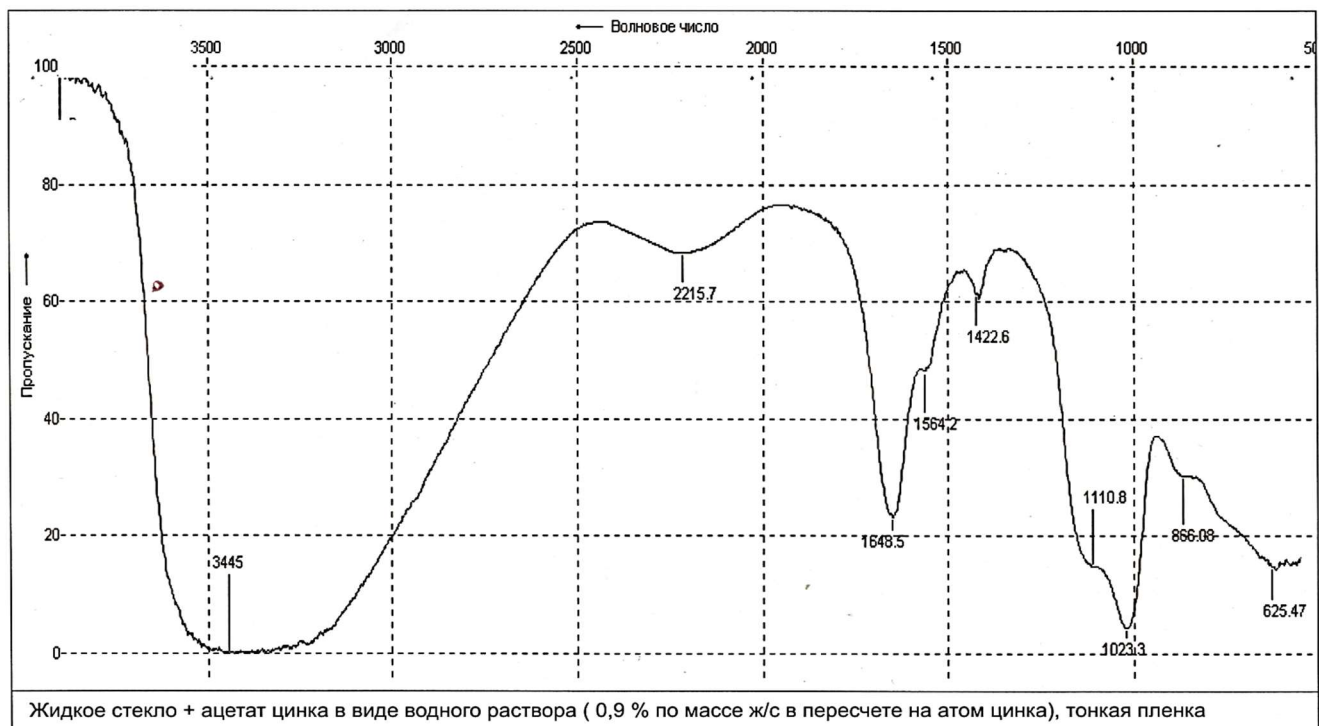


Рисунок 3.9 – ИК-спектр СНС+АЦ в виде водного раствора (0,9 % по массе СНС в пересчете на атом цинка), тонкая пленка

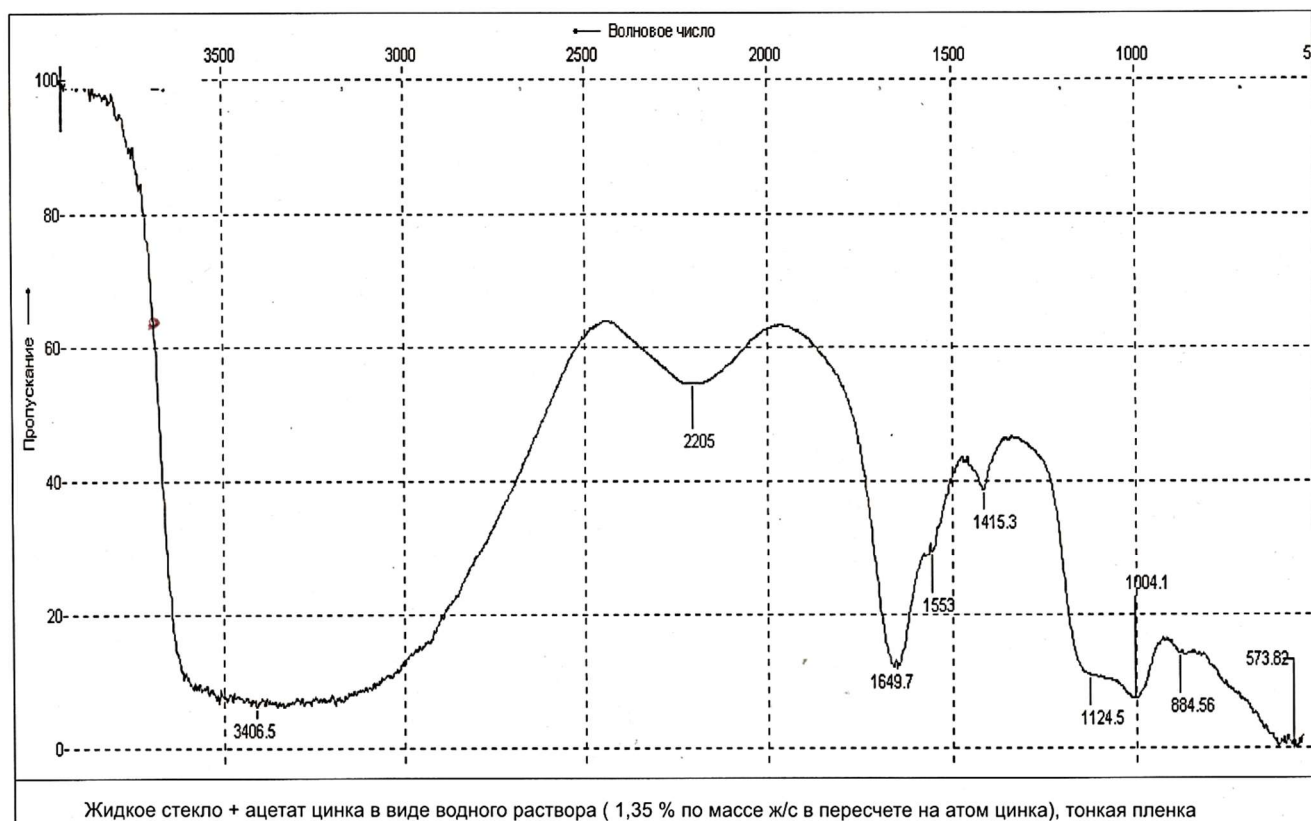


Рисунок 3.10 – ИК-спектр СНС+АЦ в виде водного раствора (1,35 % по массе СНС в пересчете на атом цинка), токая пленка

В ИК-спектре СНС обезвоженного при  $T=110\text{ }^{\circ}\text{C}$  (рисунок 3.11) выделяются следующие характеристические полосы поглощения: широкая полоса в области  $3500\text{ см}^{-1}$  – валентные колебания ОН; полоса в области  $1660\text{ см}^{-1}$  – деформационные колебания ОН. Интервалу частот  $800\text{-}1200\text{ см}^{-1}$  принадлежит область интенсивного поглощения тетраэдров  $\text{SiO}_4$ ; интервал частот  $2000\text{-}3700\text{ см}^{-1}$  соответствует колебаниям гидроксидов.

Полосы поглощения в области  $1730\text{ см}^{-1}$ ,  $1540\text{-}1570\text{ см}^{-1}$ ,  $1460\text{ см}^{-1}$  характерны для спектра карбоната натрия. Следует отметить, что на дифрактограммах образцов, подвергнутых тепловой обработке при  $T=110\text{ }^{\circ}\text{C}$  не обнаружено его четко выраженных рефлексов (рисунки 3.11 и 3.12). На ИК-спектрах модифицированного связующего (рисунки 3.11 и 3.12) наблюдаются полосы ионизированной карбоксильной группы  $\text{COO}^-$  в области  $1570\text{ см}^{-1}$  и  $1420\text{-}1440\text{ см}^{-1}$ , деформационных колебаний  $\text{CH}_3$  групп в области  $1310\text{ см}^{-1}$ , указывающие на образовании ацетата натрия [149]. Следует отметить, что в работе [150] автор также связывает усиление линий дублета  $\text{COO}^-$   $1558\text{-}1416\text{ см}^{-1}$  в ИК-

спектрах вяжущей системы жидкое стекло – ацетат этиленгликоля с образованием ацетата натрия.

С повышением концентрации ацетата цинка и соответственно катионов  $Zn^{2+}$  в системе связующего на ИК-спектре наблюдается смещение полосы, относимой к колебаниям  $\equiv Si-O-Si \equiv$  [12,151] по направлению к более низким частотам на  $43,4 \text{ см}^{-1}$  (от  $1088,9 \text{ см}^{-1}$  до  $1045,5 \text{ см}^{-1}$ ) (рисунок 3.12). Можно предположить, что смещение максимума в указанном районе вызвано постепенным замещением иона Si ионом Zn в тетраэдрической позиции. Кроме этого на ИК-спектре силикатнатриевой системы с предельной концентрацией цинкосодержащего модификатора (рисунок 3.13) визуализируется поглощение в области  $900 \text{ см}^{-1}$  ( $925,21 \text{ см}^{-1}$ ), появление которого, в первую очередь, может быть объяснено заменой атомов Si в части кремнекислородных тетраэдров на атомы Zn [137]. Слабая полоса поглощения  $925,21 \text{ см}^{-1}$  вероятнее всего характеризует связь Zn-O-Si. В целом ИК-спектроскопический анализ модифицированных образцов свидетельствует о процессах поликонденсации  $SiO_4$  – тетраэдров; об образовании ацетата натрия; о замене атомов Si в части кремнекислородных тетраэдров на атомы Zn.

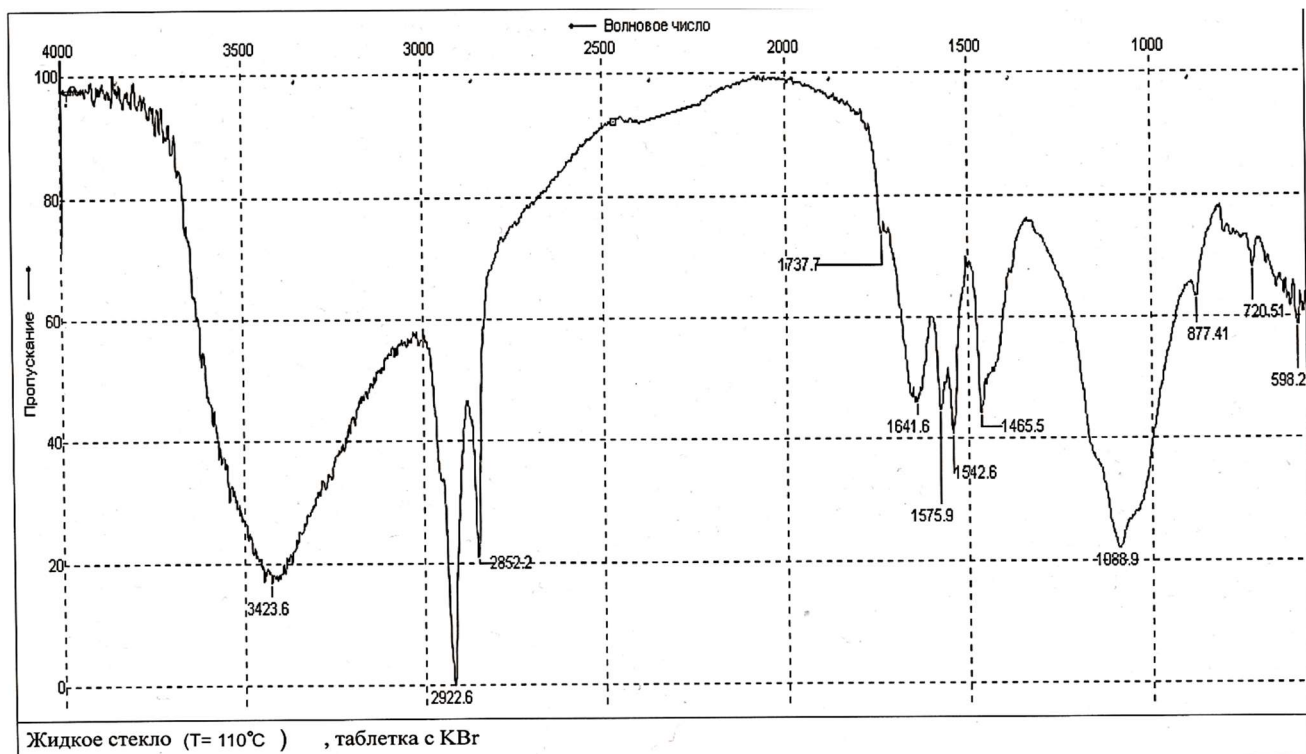


Рисунок 3.11 – ИК-спектр СНС, таблетка KBr



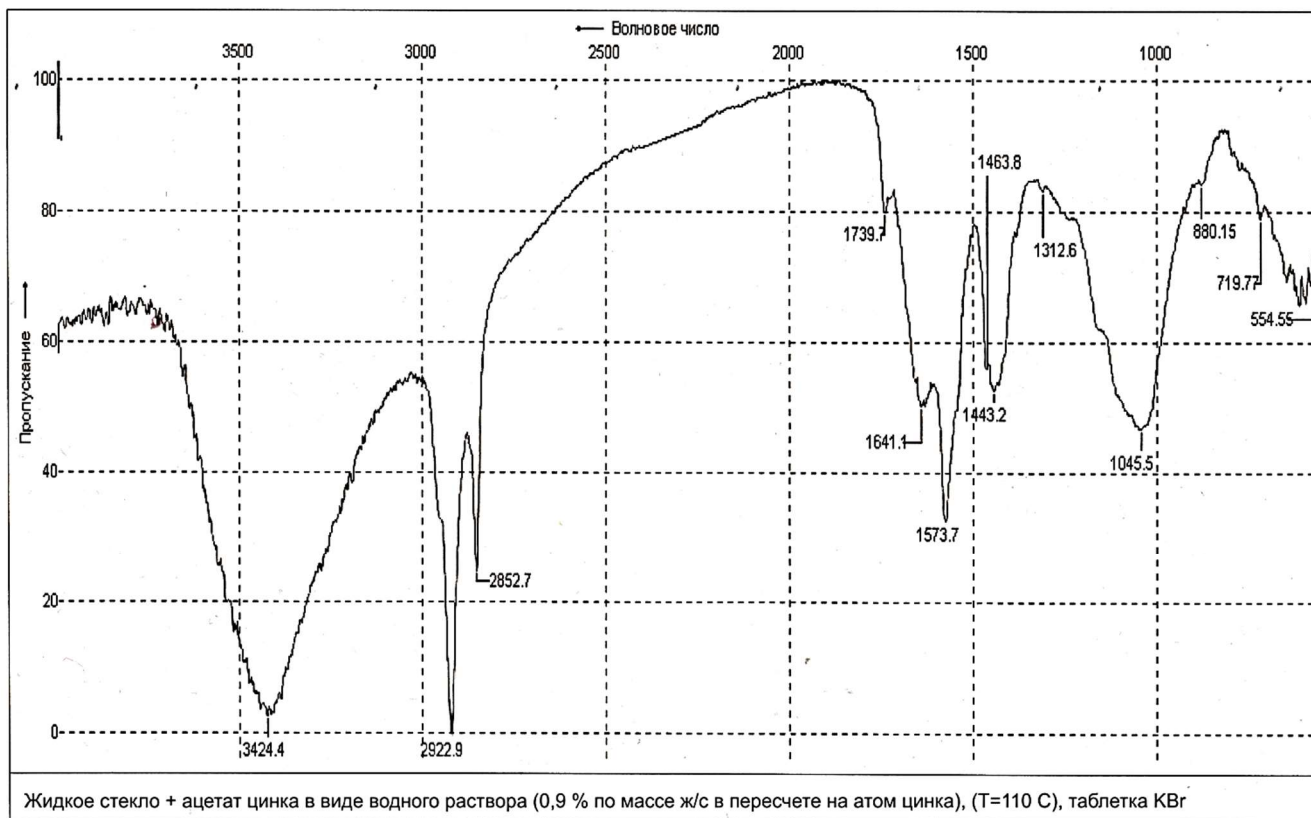


Рисунок 3.12 – ИК-спектр СНС+АЦ в виде водного раствора (0,9 % по массе СНС в пересчете на атом цинка), таблетка KBr

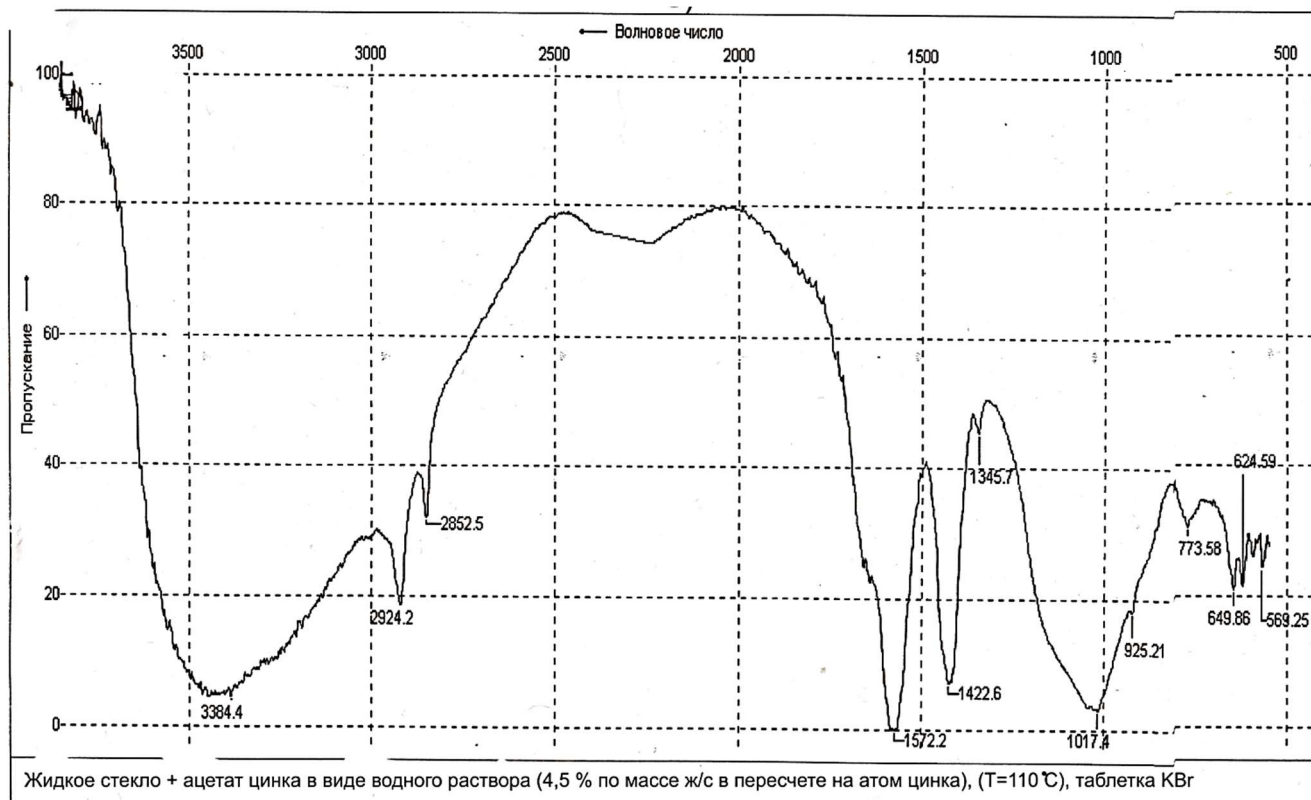


Рисунок 3.13 – ИК-спектр СНС+АЦ в виде водного раствора (4,5 % по массе СНС в пересчете на атом цинка), таблетка KBr

Результаты исследований модифицированных композиций методами РФА и ИКС [153,154] достаточно хорошо согласуются между собой, что в свою очередь подтверждает достоверность предыдущих выводов.

Необходимо также отметить следующие результаты исследования, представленные на рисунке 3.14 и таблице 3.7.

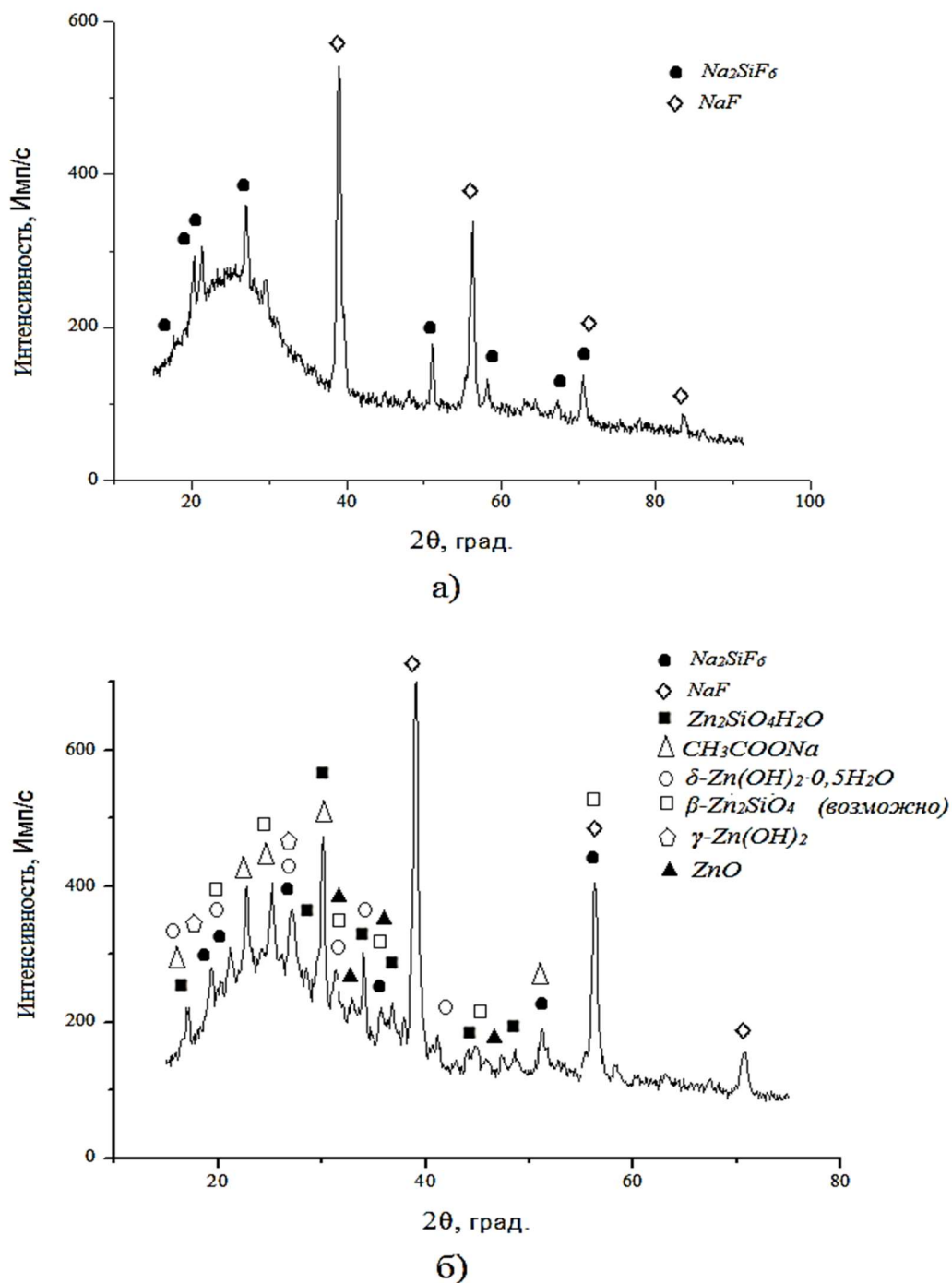


Рисунок 3.14 – Дифрактограммы: а) СНС – КН (10 % по массе СНС),  $T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  
 б) СНС – КН (10 % по массе СНС) – 24 % водный раствор АЦ (10 % по массе  
 СНС),  $T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$



Таблица 3.7. – Сравнительные данные межплоскостных расстояний  $Zn_2SiO_4H_2O$

Данные с карточки № 2-562*		Данные с дифрактограммы образца №1**	Данные с дифрактограммы образца №2***
d(Å)	Intensity	d(Å)	d(Å)
6.7	80	6.657	6.71
5.4	70	5.471	5.12
4.6	70	4.626	4.55
3.29	80	3.30	3.29
<b>3.12</b>	<b>100</b>	<b>3.158</b>	<b>3.12</b>
2.94	40	2.931	2.97
2.43	80	2.44	2.42
2.21	70	2.216	2.20
2.10	20	2.102	2.10
2.03	40	2.025	2.02
1.39	70	-	1.39

\*База данных PCPDFWIN, v.2.02, 1999, Международного Центра по дифракционным данным (JCPDS).  
 \*\* Состав сырьевой смеси: СНС - 100 масс.ч.;  
 28 % водный раствор ацетат цинка – 10 % по массе связующего.  
 (T=450 °C)  
 \*\*\*Состав сырьевой смеси: СНС - 100 масс.ч.;  
 28 % водный раствор ацетат цинка – 10 % по массе связующего;  
 кремнефтористый натрий -10 % по массе связующего.  
 (T=450 °C).

На дифрактограммах образцов, на основе системы силикатнатриевое связующее – водный раствор ацетата цинка – кремнефтористый натрий также фиксируется большое количество аморфной фазы, присутствуют рефлексы характерные для фаз NaF и  $NaSiF_6$ , фиксируются рентгеновские линии идентичные фазам, присутствующим на дифрактограммах образцов на основе системы силикатнатриевое связующее – водный раствор ацетата цинка (рисунок 3.14).

Очевидно, что отвердитель  $NaSiF_6$  не влияет на характер образующихся комплексов в модифицированной системе. Однако на дифрактограммах образцов с  $NaSiF_6$  наблюдаются более четко выраженные рефлексы, характерные для фазы  $Zn_2SiO_4H_2O$ . Данные межплоскостных расстояний  $Zn_2SiO_4H_2O$  с дифрактограмм

соответствующих образцов представлены в таблице 3.7. На данном этапе исследований можно сделать вывод, что положительное влияние на процессы формирования  $Zn_2SiO_4 \cdot H_2O$  вызвано снижением содержания щелочи в твердеющей вяжущей системе с кремнефтористым натрием по известной схеме, основанной на реакции гидролиза  $NaSiF_6$ .

Известно, что главным параметром процессов химического осаждения силикатов металлов из растворов соответствующих солей и силиката натрия является рН-среды [141]. Выделив рН показатель реакционной смеси как один из факторов, который может оказывать влияние на процессы синтеза новообразований именно на начальных этапах структурообразования композиций необходимо отметить следующее. Методы осаждения, широко применяемые в химической промышленности, основываются на процессах взаимодействия химических реагентов, где параметры (рН системы, концентрация реагентов и т.д.) с целью достижения требуемых свойств осадков могут регулироваться достаточно в широких пределах. Для исследуемой системы это может быть ограничено условием сохранения ее целостности на всех этапах технологического процесса изготовления строительных силикатнатриевых композитов. Кроме этого, интервалы рН осаждения гидроксидов или силикатов цинка из водных растворов ацетата цинка и силикатов натрия, где вероятнее всего определяющим также является силикатный модуль и плотность последнего, требуют дополнительных исследований, что выходит за рамки настоящей работы.

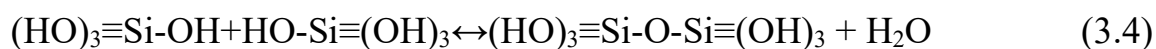
### **3.2.3. Кинетика твердения модифицированных силикатнатриевых композиций**

Для технологических процессов, связанных с получением строительных силикатнатриевых композитов, большое значение имеет жизнеспособность смеси. Учитывая, что водный раствор ацетата цинка при взаимодействии с СНС способствует образованию кремниевой кислоты по схеме (3.3), необходимым

являлось определить индукционной период твердения модифицированных композиций.



Выделяющаяся в результате взаимодействия двух растворов кремниевая кислота содержит в своем составе силанольные группы ( $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ ), способные вступать в реакции поликонденсации с образованием силоксановых связей ( $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ ), в результате чего образуются кремниевые кислоты с различной степенью полимеризации:



Есть сведения, что соли двухвалентных металлов (хлорид кальция, магния и стронция) способствуют более заметному увеличению молекулярной массы кремниевых кислот (по сравнению с хлоридом натрия) [152]. При этом следует отметить, что вопрос, касающийся влияния электролитов непосредственно на поликонденсацию кремниевых кислот остается открытым и требует своего развития.

В соответствии с работой [81] контролировать характер твердения системы жидкое стекло – реагент можно с помощью прибора Вика. В данном случае оценивают начало (НС) и конец схватывания (КС), величину индукционного периода (длительность его соответствует времени, в течение которого свойства композиции не меняются и игла погружается на всю глубину); наличие объемного твердения (при часто встречающемся поверхностном твердении игла обычно продавливают образующуюся корочку); скорость твердения композиции и скорость нарастания прочности после начала твердения (крутизной кривой), что в целом дает возможность судить об активности отвердителя.

В соответствии с рекомендованным методом исследованы композиции на основе контрольного (с отвердителем КН) и модифицированных составов (таблица 3.8). В таблице 3.9 представлены результаты исследования сроков схватывания модифицированных композиций, твердеющих при температурах 20 °С и 30 °С.

Таблица 3.8 – Составы исследуемых композиций

Наименование компонентов сырьевой смеси	Соотношение компонентов сырьевой смеси, масс. %				
	1	2	3	4	5
Жидкое натриевое стекло (СНС)	25,2	25,2	25,2	25,2	25,2
Кремнефтористый натрий	2,52	2,52	2,52	2,52	2,52
Тонкомолотый кварцевый наполнитель	ост.	ост.	ост.	ост.	ост.
Водный раствор ацетата цинка (содержание в пересчете на основное вещество)	0	1,5	2,1	3	3,6

Таблица 3.9 – Кинетика твердения силикатнатриевых композиций

Состав	Начало схватывания, мин	Конец схватывания, мин	Индукционный период твердения, мин	Время между началом и концом схватывания, мин
$t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$				
1	80	315	80	235
2	66	290	66	224
3	34	89	44	45
4	18	61	18	43
5	10	49	10	39
$t=30\text{ }^{\circ}\text{C}$				
1	55	283	55	228
2	37	242	37	205
3	23	63	23	40
4	12	48	12	36
5	6	29	6	23

Результаты исследования показали, что индукционный период твердения (ИПТ) силикатнатриевых композиций при  $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$  с увеличением содержания ацетата цинка в виде 24 % водного раствора до 3,6 % по массе СНС (в пересчете на основное вещество) сокращается от 80 мин до 10 мин. Из экспериментальных данных видно, что величина ИПТ начинает значительно уменьшаться при введении модификатора в СНС более чем 1,5 % (рисунок 3.15 а). При этом наблюдается уменьшение времени между началом и концом схватывания от 224 мин до 39 мин (рисунок 3.15 б). Данные характерные изменения, могут свидетельствовать о том, что процессы твердения модифицированных силикатнатриевых композиций сопровождаются выделением кремнегеля и, протекают при наличии большего или меньшего количества коллоидных образований в зависимости от соотношения смешиваемых реагентов.

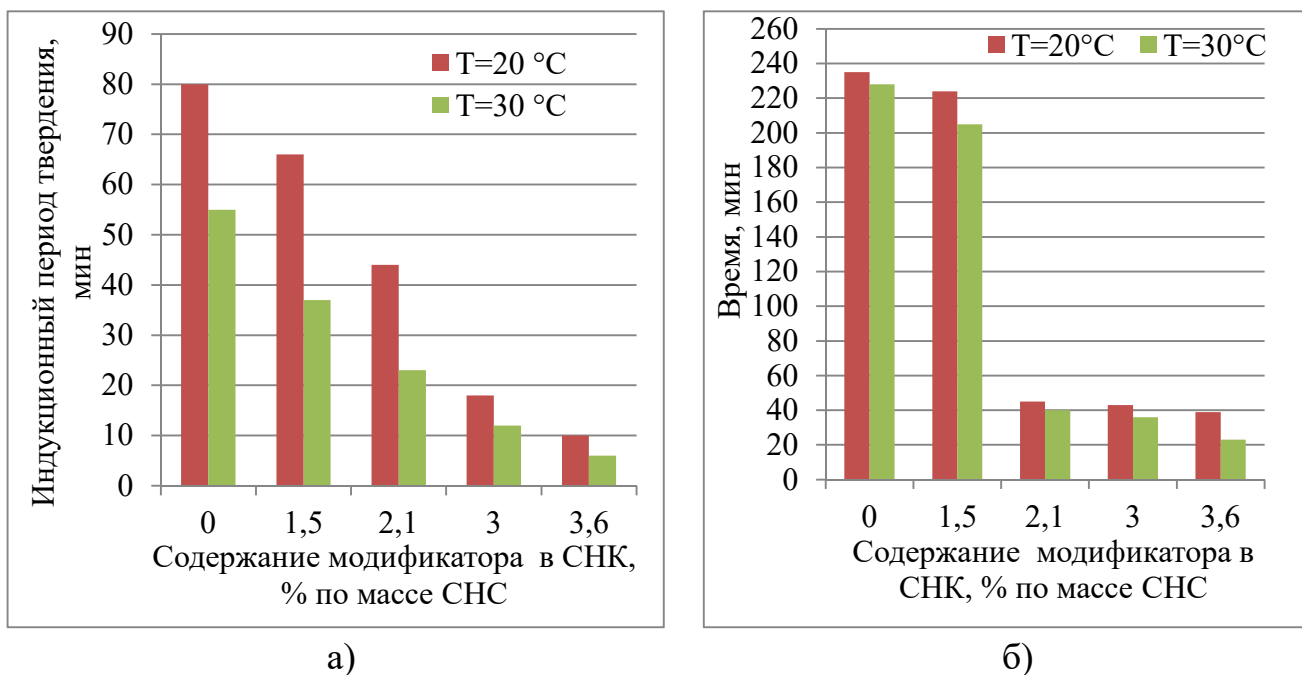


Рисунок 3.15 – а) Индукционный период твердения модифицированных СНК; б) Время между НС и КС модифицированных СНК

В процессе исследования выявлено влияние температуры на процесс отверждения модифицированных силикатнатриевых композиций. Установлено, что с повышением температуры отверждения от 20 °C до 30 °C достаточно значительно сокращаются сроки схватывания (рисунок 3.16). Длительность ИПТ композиций при T=30 °C в зависимости от содержания модификатора составляет 6-37 мин относительно модифицированных композиций, твердеющих при T=20 °C, ИПТ которых находится в пределах 10-66 мин.

Таким образом, установлено, что водный раствор ацетата цинка как модифицирующая добавка значительно ускоряет процессы твердения силикатнатриевых композиций, содержащих отвердитель. Для обеспечения достаточной жизнеспособности смесей (20-60 мин) рациональным является модифицирование СНС водными растворами ацетата цинка в пределах 2,0-2,5 % по массе связующего в пересчете на основное вещество. Следует отметить, что в процессе приготовления композиций КН вводился непосредственно в СНС, что, по известным данным в большей степени уменьшает время начала схватывания композиций.

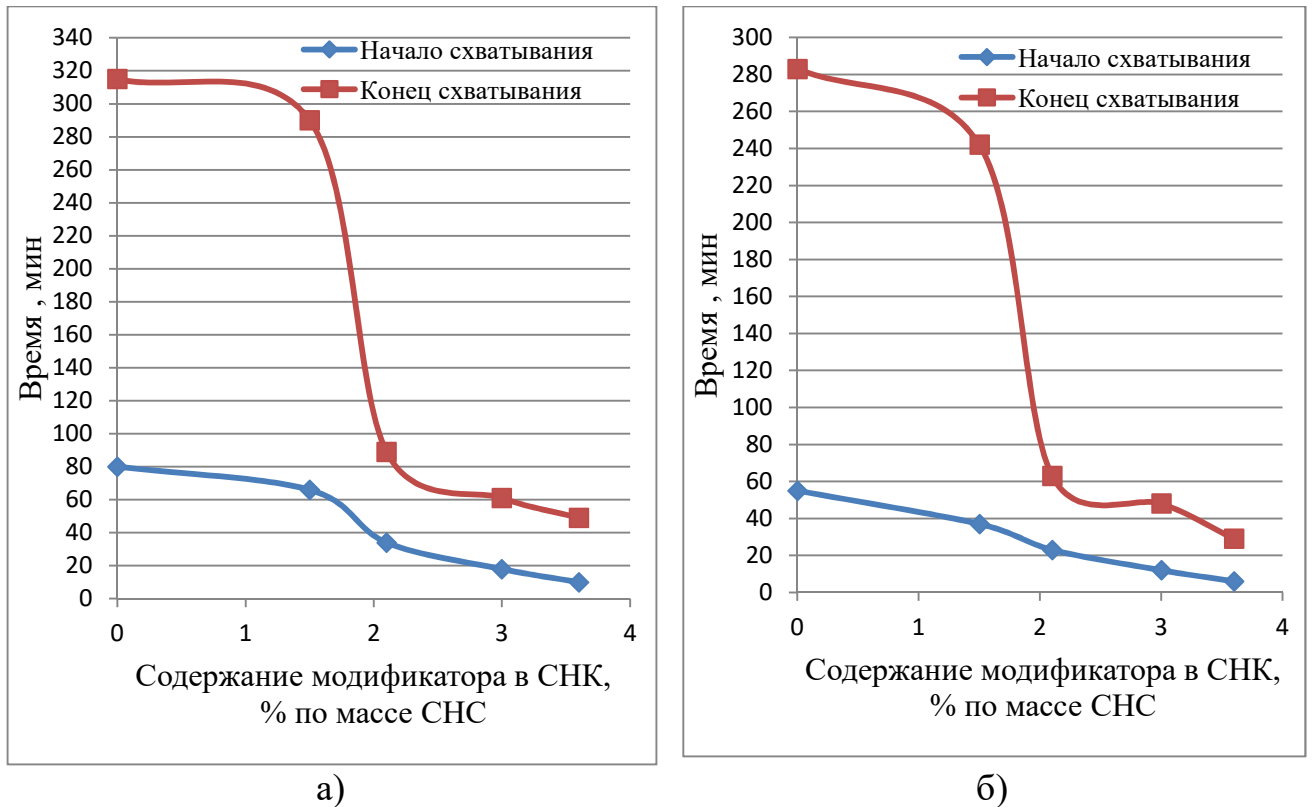


Рисунок 3.16 – Зависимости сроков схватывания модифицированных СНК от содержания модификатора, твердеющих: а) при  $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , б) при  $T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$

Более интенсивное выделение кремнегеля с увеличением содержания модификатора в композициях должно обеспечить более прочную связь наполнителя с вяжущей матрицей. Качественная оценка степени такого взаимодействия проводилась исходя из способности более связных наполненных силикатных систем образовывать пластическую массу, которая при раскатывании способна давать более тонкие жгуты без разрывов сплошности.

Исследование проводилось следующим образом. Приготовление композиций осуществлялось путем последовательного смешивания СНС с кремнефтористым натрием до однородной массы, далее с 24 % водным раствором ацетата цинка до однородной массы и затем с тонкомолотым кварцевым наполнителем в течение 10-20 мин. Приготовленную массу переносили на плоское стекло и вручную раскатывали в жгуты, раскатывание вели до тех пор, пока жгут не начинал делиться поперечными трещинами на кусочки, с помощью штангенциркуля измеряли диаметр жгутика. Результаты исследования представлены в таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Оценка степени связности силикатнатриевых систем

Наименование компонентов сырьевой смеси	Соотношение компонентов сырьевой смеси, масс. %				
	1	2	3	4	5
Связующее - СНС	25,2	25,2	25,2	25,2	25,2
Кремнефтористый натрий	2,52	2,52	2,52	2,52	2,52
Тонкомолотый кварцевый наполнитель	ост.	ост.	ост.	ост.	ост.
Водный раствор ацетата цинка (содержание в пересчете на основное вещество)	0	1,5	2,1	3	3,6
Диаметр жгутика при скатывании силикатнатриевой массы, соответствующий началу деления поперечными трещинами на кусочки, мм	12	10	8	5	3

Из представленных экспериментальных данных видно, что, с повышением содержания модифицирующего раствора в составах, получают более тонкие жгуты при раскатывании силикатнатриевой массы, что очевидно обеспечивается повышением адгезии связующего к поверхности наполнителя за счет дополнительного выделения кремниевой кислоты в силикатнатриевой системе. Последнее дает заметное увеличение прочности  $R_{сж}$  модифицированных образцов низкотемпературного отверждения от 23,3 МПа до 30,3 МПа (см. таблицу 3.6) [155].

### **3.2.4. Оценка структурных изменений модифицированных силикатнатриевых композиций в зависимости от соотношения реагирующих компонентов методом диэлектрической проницаемости**

Значительное влияние на образование промежуточных и конечных продуктов реакций на начальных этапах взаимодействия водных растворов ацетата цинка и силиката натрия, может оказывать коллоидная природа жидких стекол, электропроводность которых объясняется нахождением в них многозарядных мицелл  $SiO_2$ .

В работе [2] авторы приходят к выводу, что метасиликат натрия ионизирован на ионы Na, OH, и SiO<sub>3</sub> и в растворах щелочных силикатов находится не простой ион SiO<sub>3</sub>, а сложное сочетание значительного числа ионов, образующих или комплексные, или коллоидные мицеллы. Авторы указывают на то, что состав коллоидных образований в растворах щелочных силикатов является весьма сложным и с большим трудом поддается определению. В соответствии с теми же данными в растворах щелочных силикатов существуют коллоидные частицы SiO<sub>2</sub>, заряженные отрицательно и адсорбирующие на своей поверхности положительно заряженные ионы. Чем больше содержания в растворе силиката SiO<sub>2</sub> тем более благоприятные условия создаются для образования коллоидных мицелл и, тем меньше в растворе должно оставаться свободных ионов, являющихся переносчиками электричества. С увеличением концентрации коллоидных мицелл в разбавленных растворах происходит их укрупнение вследствие соединения в более крупные агрегаты, подвижность которых становится значительно меньше. При малой подвижности этих мицелл, которые являются переносчиками электрических зарядов, электропроводность концентрированных и сильно кремнеземистых силикатных растворов начинает измеряться весьма небольшими числами [2].

Таким образом, рассматривая водные щелочные растворы силикатов натрия как «коллоидные электролиты» можно прийти к выводу, что на стадиях образования коллоидных частиц (образование кремнезоля) и их укрупнения (выделение кремнегеля) возможно изменение их электрофизических характеристик. Исследования, представленные ранее, дают основание полагать, что при взаимодействии двух растворов (силиката натрия и цинковой соли) получается коллоидная смесь, в которой происходит как взаимная коагуляция положительно заряженных коллоидных частиц гидроксида металла и отрицательно заряженных коллоидных частиц кремнезема, так и адсорбция ионов металлов на кремнеземе.

Исходя из предположения, что процессы твердения исследуемой системы протекают при наличии большего или меньшего количества коллоидных образований в зависимости от соотношения смешиваемых реагентов, представляло



интерес выяснить: *соответствует ли характер изменения диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  модифицированных образцов характеру изменения их прочности и водостойкости в зависимости от содержания модификатора в СНК.* Для этой цели на кривых коэффициента размягчения и прочности на сжатие (рисунок 3.17) выбраны пять точек, которые соответствуют содержанию 24 % водного раствора ацетата цинка в количестве 5, 7, 10, 12 и 15 % по массе связующего. Для соответствующих этим точкам составов были измерены значения диэлектрической проницаемости ненаполненных образцов (контрольного образца на основе СНС, отвержденного кремнефтористым натрием; образцов с указанным содержанием модификатора). Образцы для измерения величины  $\epsilon$  представляли собой дисперсные порошки, полученные в результате измельчения силикатнатриевой массы, предварительно высушенной при  $T=110$  °С. Значения диэлектрической проницаемости зафиксированы в низкочастотной области ( $10^{-1}$  Гц).

Результаты исследования показали, что зависимость величины  $\epsilon$  от содержания модификатора в СНК носит экстремальный характер (рисунок 3.17). Значение диэлектрической проницаемости существенно увеличивается при содержании 24 % водного раствора АЦ в количестве 7 % по массе СНС ( $\epsilon=1,462 \cdot 10^3$ ) относительно не модифицированного состава с отвердителем ( $\epsilon=1,234 \cdot 10^3$ ), что достаточно хорошо коррелирует с повышением водостойкости модифицированных образцов (отмечаются максимальные значения  $K_p=0,81-0,85$ ). Далее с повышением содержания модификатора до 12 % по массе СНС величина  $\epsilon$  образцов резко возрастает до  $2,323 \cdot 10^4$ . При этом отмечается линейное возрастание прочности ( $R_{сж}$ ) образцов. Снижение показателей прочности и водостойкости образцов при содержании модификатора более 12 % объясняется деструктивными процессами СНС и характеризуется резким уменьшением величины  $\epsilon$  (от  $2,323 \cdot 10^4$  до  $1,38 \cdot 10^4$ ).

Эффект модификации СНС водным раствором АЦ возрастает с повышением его содержания в силикатнатриевой системе до 7-12 %. Следовательно, можно прийти к выводу, что все изменения в сторону увеличения величины  $\epsilon$  указывают на процессы формирования более сложной структуры.

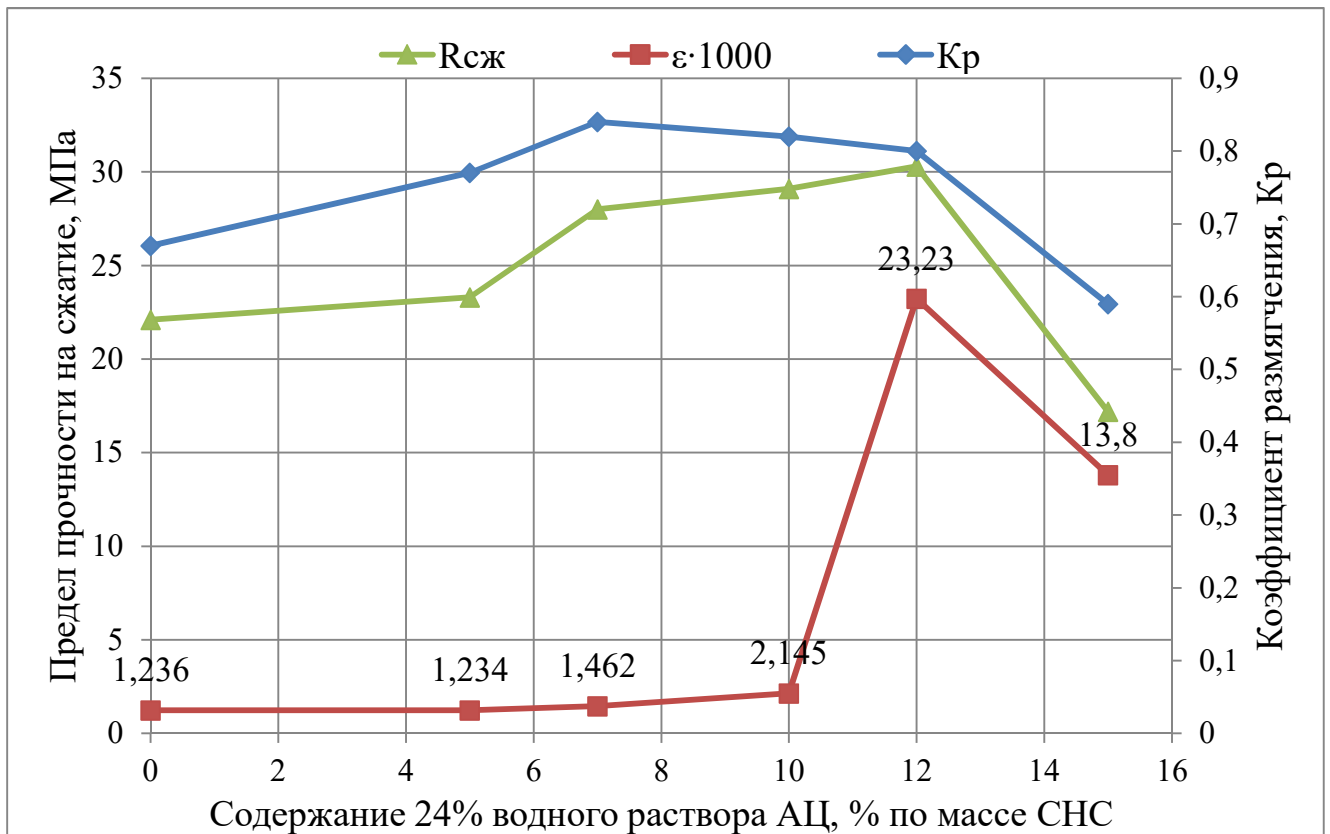


Рисунок 3.17 – Зависимости прочности  $R_{сж}$ , водостойкости, диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) от содержания модификатора в композициях

Анализ полученных данных позволяет сделать вывод, что установленная характерная зависимость отражает перераспределение коллоидных структур в зависимости от массового содержания модифицирующего раствора в силикатнатриевой системе. Это является своего рода подтверждением представлений о структурных изменениях на начальных этапах взаимодействия реагентов, которые сформулированы ранее на основании результатов исследований модифицированных композиций методами РФА и ИКС.

Нельзя не отметить, что максимум прочности образцов  $R_{сж}=30,3$  МПа соответствует максимальному значению диэлектрической проницаемости  $\epsilon=2,323 \cdot 10^4$ . Прочностные свойства исследуемой системы, в первую очередь, определяются содержанием геля кремниевой кислоты, который обеспечивает адгезионное взаимодействие связующего и поверхности наполнителя. Ранее исследована зависимость длительности индукционного периода твердения композиций от содержания модификатора по массе СНС. Характерные изменения могут свидетельствовать о том, что водные растворы АЦ способствуют выделению

кремнегеля в твердеющей силикатнатриевой системе, а также косвенно указывают на то, что более интенсивное выделение кремнегеля происходит с увеличением содержания модификатора в композициях.

Образование кремниевой кислоты при взаимодействии СНС с цинкосодержащим модификатором, в первую очередь, происходит за счет реакции раствора СНС с уксусной кислотой, содержащейся в водном растворе ацетата цинка. Анализируя все вышесказанное и опираясь на сведения, которые имеются в научно-технической литературе [2], процесс выделения кремнегеля при взаимодействии двух растворов можно описать следующим образом. Сначала выделяющийся кремнезем ( $\text{SiO}_2$ ) выпадает в кристаллоидном состоянии, затем коагулирует и переходит в коллоидную форму. Коагулированию в виде геля предшествует промежуточная форма кремнезоля с постепенным укрупнением дисперсных частиц. Укрупнение частиц осуществляется до тех пор, пока раствор, сделавшись мутным, настолько загустеет, что становится гетерогенным [2]. После чего в данной системе начинается процесс слипания коллоидных мицелл друг с другом в более крупные образования. В результате объединения мицелл образуются тонкие нити, которые переплетаются между собой и заполняют объем кремнезоля. По мере все большего укрупнения коллоидных частиц, они становятся, наконец, такими большими, что происходит выпадение геля  $\text{SiO}_2$ . Это превращение в более крупные агрегаты обусловлено перезарядкой коллоидных частиц, зависящей от прибавления кислоты [2], в данном случае уксусной кислоты, находящейся в модифицирующем растворе.

Следовательно, по характеру изменения величины диэлектрической проницаемости возможен контроль процесса выделения кремнегеля и соответственно кинетики твердения силикатнатриевых композиций. Об этом также могут свидетельствовать следующие результаты исследования (таблица 3.11).

Выявлены характерные изменения величины диэлектрической проницаемости образцов на основе СНС с кремнефтористым натрием в зависимости от времени твердения композиции при  $T=25-30$  °С. С увеличением времени твердения отмечается тенденция к уменьшению значения  $\epsilon$ . При этом

начало схватывания композиции, которое наступает через 60 мин после совмещения компонентов, характеризуется резким изменением величины  $\epsilon$ . Для силикатнатриевой системы, модифицированной водными растворами ацетата, такой явной зависимости от времени отверждения как у контрольного состава с кремнефтористым натрием не наблюдается. Это можно объяснить сложностью и многообразием физико-химических явлений структурообразования модифицированной силикатнатриевой системы. При взаимодействии СНС с водными растворами ацетата цинка протекают фазовые и коллоидно-химические структурные превращения, связанные с образованием продуктов химического соосаждения, кремниевых кислот с различной степенью полимеризации.

Таблица 3.11 – Изменение величины диэлектрической проницаемости образцов в зависимости от длительности твердения СНК

№ п/п	Состав сырьевой смеси	Время твердения, мин		
		15	30	60
		Диэлектрическая проницаемость, $\epsilon$ (зафиксированы в области частот $10^6$ Гц)		
1	СНС КН – 10 % по массе СНС	5,05873	5,05474	4,40248**
2***	СНС модификатор* – 10 % по массе СНС КН – 10 % по массе СНС	5,26646	3,96713	5,48429
* 24 % водный раствор ацетата цинка; ** начало схватывания композиции; *** начало схватывания композиции с модификатором – 18 мин				

В целом, на основании вышеизложенного, метод диэлектрической проницаемости оценки структурных изменений, модифицированных СНК, охарактеризован как экспресс-метод прогнозирования свойств при физико-химической модификации жидкостекольной вяжущей матрицы.

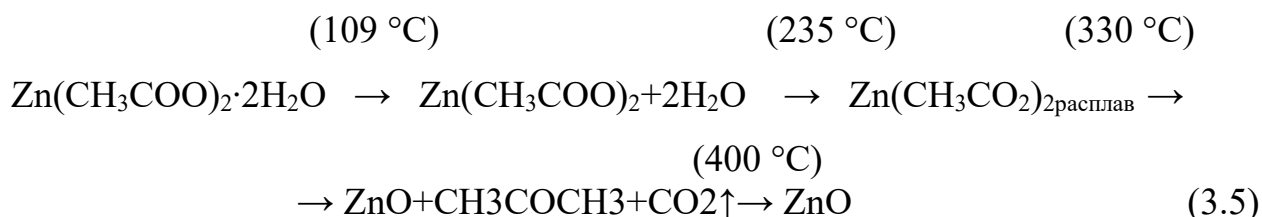
Безусловно, из-за недостатка разнообразия экспериментального материала (имеется в виду исследований с отвердителями различной природы, с соединениями, которые содержат различные катионы металлов и т.д.), сделанные предположения с развитием исследований в данном направлении могут быть подтверждены или интерпретированы с другой точки зрения.

### 3.3. Структурные изменения модифицированного силикатнатриевого связующего при воздействии повышенных температур (200-450 °С)

Изучение взаимодействия связующего с модификатором в условиях воздействия температур от 200 °С до 450 °С позволило установить следующее.

Не полностью гидролизованный ацетат цинка и гидроксид цинка, образование которого осуществляется на начальных этапах, подвергаются термолизу до оксида цинка, о чем свидетельствуют данные РФА образцов, модифицированных 24 % водным раствором АЦ в пределах 10-15 % по массе СНС (таблица 3.12 и рисунок 3.18). Во всех образцах также фиксируется большое количество аморфной фазы. Однако, появление характерных рентгеновских линий фазы ZnO отмечается на дифрактограмме образцов, отверждаемых при T=250 °С, что может быть результатом разложения соответствующих гидроокисей. На данной дифрактограмме обнаружены «следы» рефлексов  $\gamma$ -Zn(OH)<sub>2</sub>.

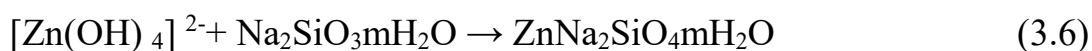
На дифрактограмме образца, содержащего модифицирующий раствор в количестве 15 % по массе СНС и обезвоженного при T=250 °С присутствуют рефлексы характерные для безводного ацетата цинка Zn(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, при T=400 °С, обнаружены только «следы» рефлексов Zn(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, что может свидетельствовать о процессах его разложения в данном температурном интервале. Известно, что разложение двуводного ацетата цинка при нагревании происходит стадийно по следующей схеме:



Во всех модифицированных образцах, обезвоженных при T=450 °С обнаружены только «следы» ZnO и появляется доминирующая кристаллическая фаза – метасиликата цинка ZnSiO<sub>3</sub>, возможно присутствие ZnNa<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O. Вследствие дегидратации CH<sub>3</sub>COONa·3H<sub>2</sub>O на дифрактограммах образцов появляется фаза безводного ацетата натрия CH<sub>3</sub>COONa. В соответствии со схемой

разложения тригидрата ацетата натрия ( $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) при нагревании, интервал температур 400-450 °С соответствует началу разложения безводной соли до карбоната натрия. На дифрактограммах не обнаружено явных рефлексов  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , однако при этом наблюдается снижение интенсивности линий характерных для безводной соли –  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . Следует отметить, что на всех дифрактограммах не обнаружено присутствия кристаллических фаз силикатов натрия.

Механизм образования труднорастворимых цинкосодержащих комплексов достаточно сложен,  $\text{ZnNa}_2\text{SiO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  может быть образован по схеме:



Появление доминирующей кристаллической фазы  $\text{ZnSiO}_3$  может быть результатом реакций, проходящих как при  $T=450$  °С, так и на более ранних этапах.

Таблица 3.12 – Качественный РФА образцов, подвергнутых тепловой обработке в диапазоне температур 110-450 °С

Состав сырьевой смеси	Параметры приготовления смеси	Фазы, идентифицированные на дифрактограммах											
		$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	$\gamma\text{-Zn}(\text{OH})_2$	$\delta\text{-Zn}(\text{OH})_2\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{COONa}$	$\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{H}_2\text{O}$	$\beta\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$	$\text{ZnSiO}_3$	$\text{ZnNa}_2\text{SiO}_4\cdot\text{mH}_2\text{O}$	$\text{Zn}_2\text{SiO}_4$	$\text{ZnO}$	$\text{SiO}_2$ ( $\alpha$ -кварц, $\alpha$ -кристоболит)
СНС 24 % водный раствор АЦ– 10 % по массе СНС	$t_{\text{перемеш.}} = 1,5$ мин $T_{\text{отв.}} = 200$ °С	+	+	+	-	+	+	ВОЗМОЖНО	-	-	-	+	-
	$t_{\text{перемеш.}} = 1,5$ мин $T_{\text{отв.}} = 450$ °С	-	следы	+	-	+	+		+	ВОЗМОЖНО	+	следы	следы
СНС 24 % водный раствор АЦ – 15 % по массе СНС	$t_{\text{перемеш.}} = 1,5$ мин $T_{\text{отв.}} = 180$ °С	+	+	ВОЗМОЖНО	-	+	+	-	-	ВОЗМОЖНО	-	+	-
	$t_{\text{перемеш.}} = 1,5$ мин $T_{\text{отв.}} = 450$ °С	-	следы		-	+	+	-	+		+	следы	следы

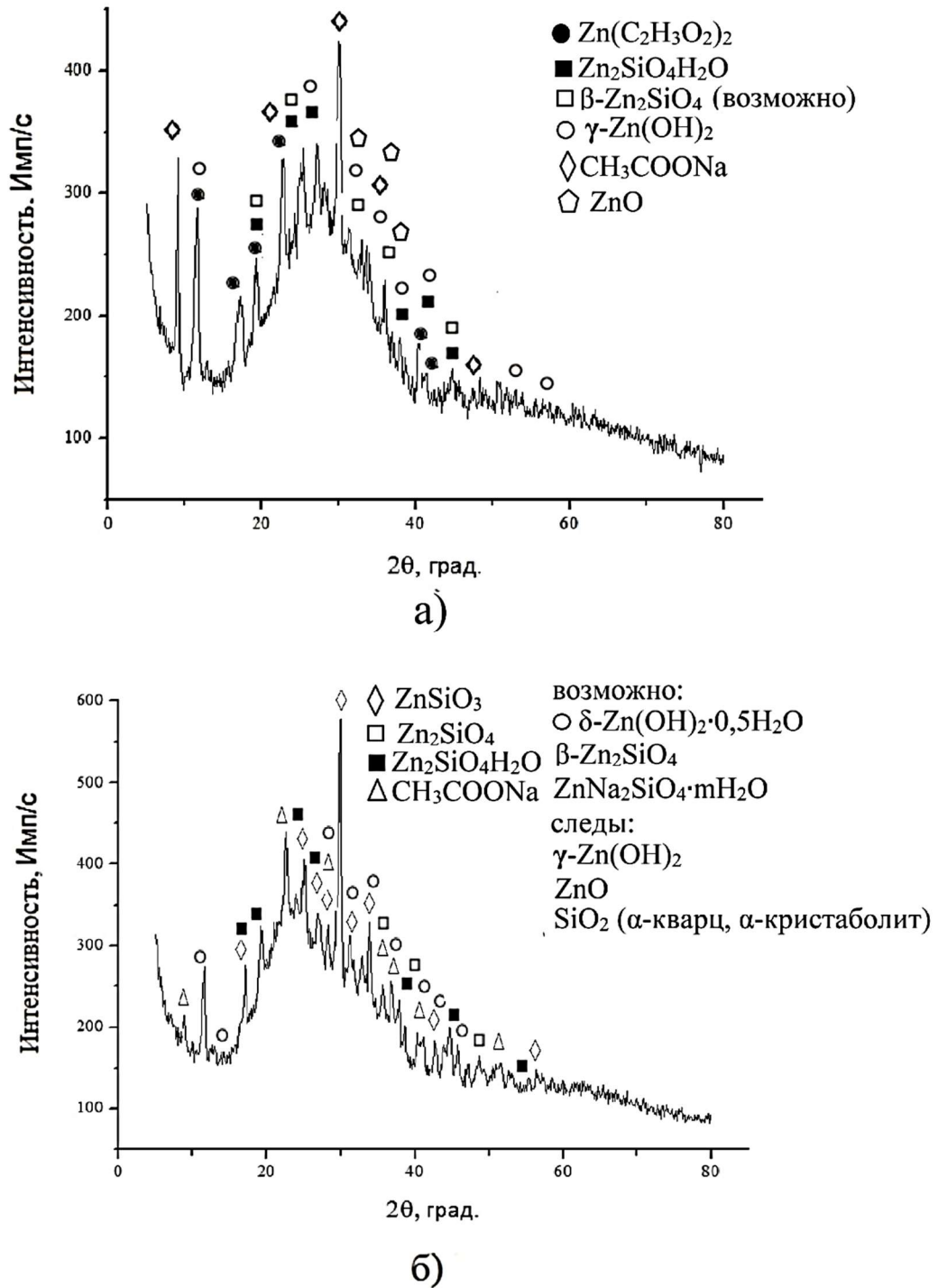


Рисунок 3.18 – Дифрактограммы СНС с 24 % водным раствором АЦ (15 % по массе СНС): а)  $T=200\text{ }^\circ\text{C}$ ; б)  $T=450\text{ }^\circ\text{C}$

С целью получения дополнительных сведений проведены термический анализ и микроскопические исследования СНК.

По известным данным разложение дигидрата АЦ является многостадийным процессом. На термограммах  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  отмечаются: эндотермический эффект при  $T=120\text{ }^\circ\text{C}$ , что связано с удалением кристаллогидратной воды

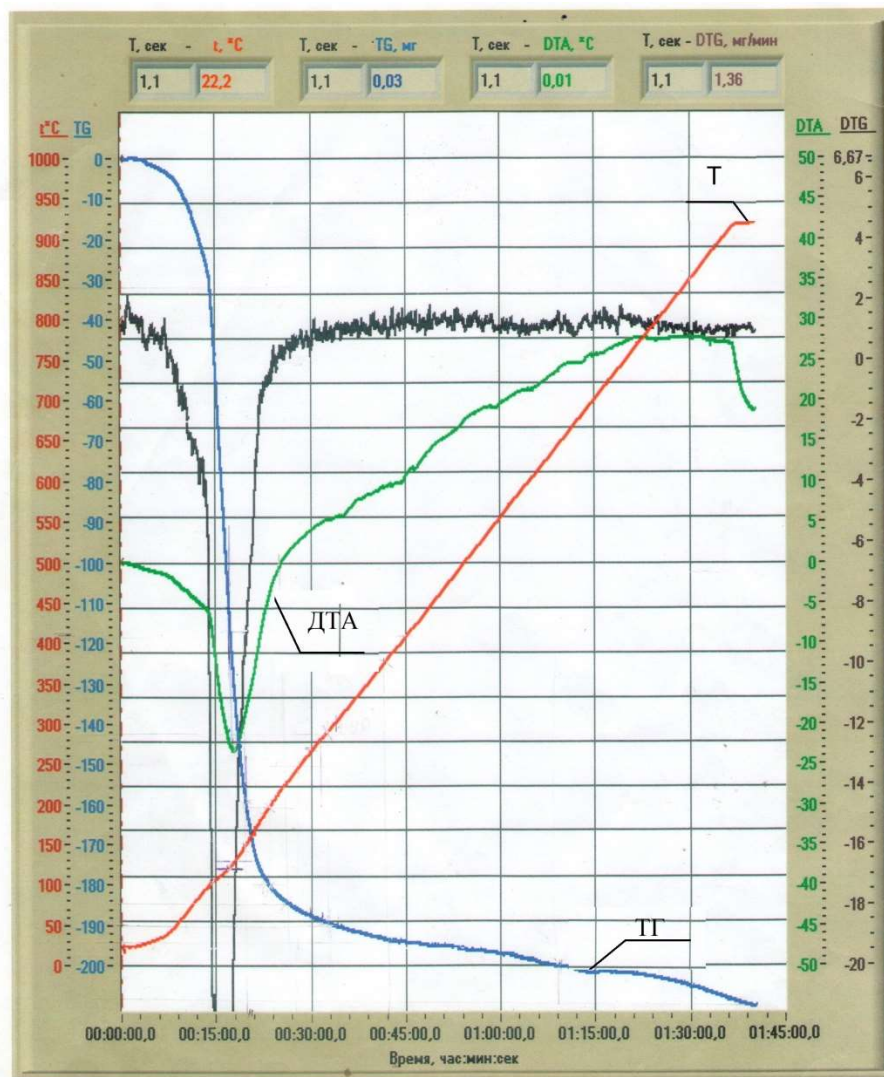
образованием безводной соли; эндотермический эффект  $T=250$  °С, который объясняют плавлением тетраоксоацетата по схеме 3.5; экзотермический эффект при  $T=370$  °С, что связывают с разложением тетраоксоацетата цинка до  $ZnO$ ; экзотермический эффект при  $T=400$  °С, связывают с горением ацетона, образовавшегося в процессе разложения соединения.

На рисунке 3.19 *а* представлены данные ТГА и ДТА для композиции на основе СНС с отвердителем КН. На начальной стадии в интервале температур от  $100$  °С до  $220$  °С осуществляется дегидратация исследуемой системы, что сопровождается максимальными массопотерями и, что в свою очередь, подтверждается ступенькой на кривой ТГ и сильным эндотермическим пиком.

На рисунке 3.19 *б* представлены данные ТГА и ДТА для системы СНС–водный раствор АЦ–КН. На кривой ДТА системы СНС–водный раствор АЦ–КН также отмечается сильный эндотермический эффект, которому соответствуют максимальные потери массы на кривой ТГ, что обусловлено дегидратацией системы. Отмечается появление дополнительных пиков на кривой ДТА в интервале температур от  $340$  °С до  $440$  °С. По данным РФА в системе присутствует не гидролизованный дигидрат ацетата цинка. Согласно данным ДТА дигидрата ацетата цинка в интервале температур от  $250$  °С до  $400$  °С осуществляется разложение тетраоксоацетата цинка до  $ZnO$ .

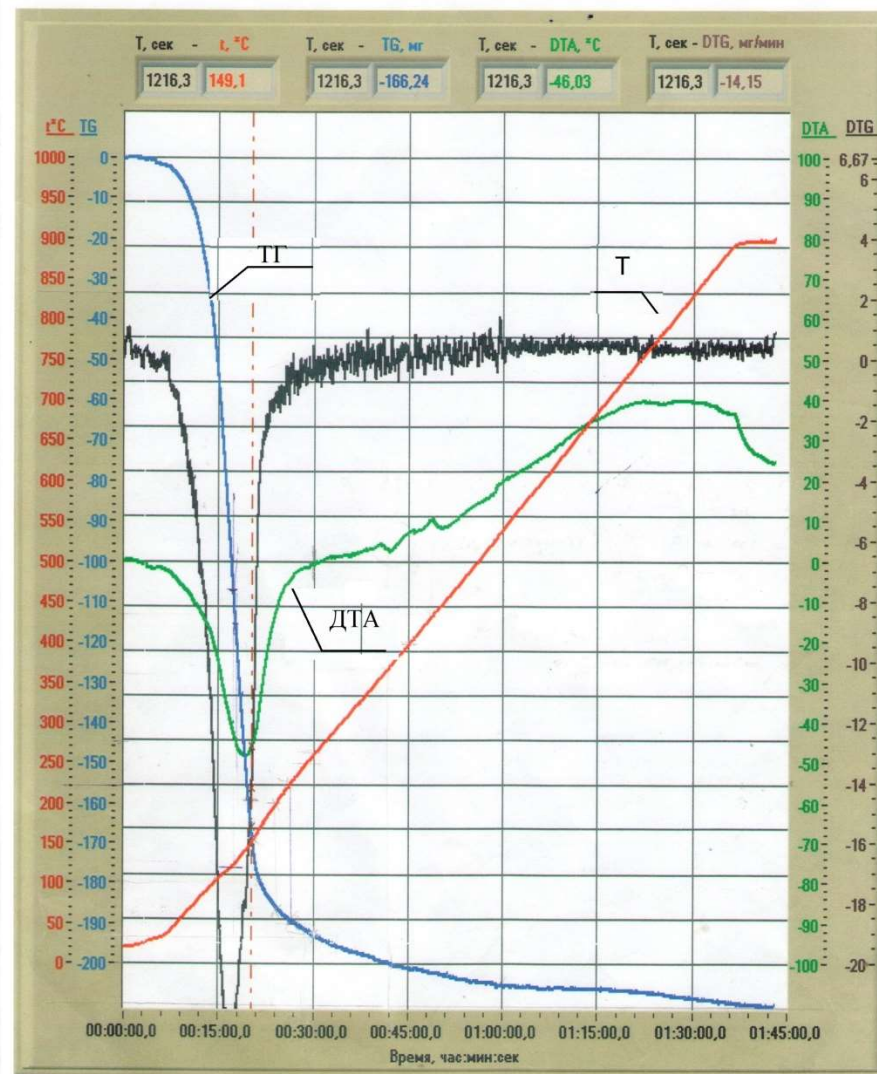
Таким образом, появление тепловых эффектов на ДТА кривой модифицированной системы ацетатом цинка в интервале температур от  $340$  °С до  $400$  °С (рисунок 3.19 *б*) может указывать на прохождение процессов термического разложения  $Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$  до  $ZnO$ . Экзотермический эффект при температуре  $440$  °С может быть связан с образованием новой кристаллической фазы  $ZnSiO_3$ , которая идентифицируется на дифрактограмме соответствующего образца, подвергнутого тепловой обработке при  $450$  °С. Известно, что экзотермический эффект, который фиксируется в узком интервале температур в виде интенсивного остроконечного и симметричного пика указывает на «взрывной» характер превращения и обычно соответствует образованию новой кристаллической фазы. Однако не следует исключать переход из аморфного состояния в кристаллическое.





Жидкое стекло + кремнефтористый натрий (10 %), навеска 400 мг., скорость роста температуры – 10 град./мин.

а)



Жидкое стекло + кремнефтористый натрий (10 %) + водный раствор ацетата цинка (10 %), навеска 400 мг., скорость роста температуры 10 град./мин.

б)

Рисунок 3.19 – Данные термического анализа композиции: а) СНС - КН; б) СНС - водный раствор АЦ - КН

С помощью метода просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проведены исследования образцов, микроснимки которых представлены на рисунках 3.20 - 3.24.

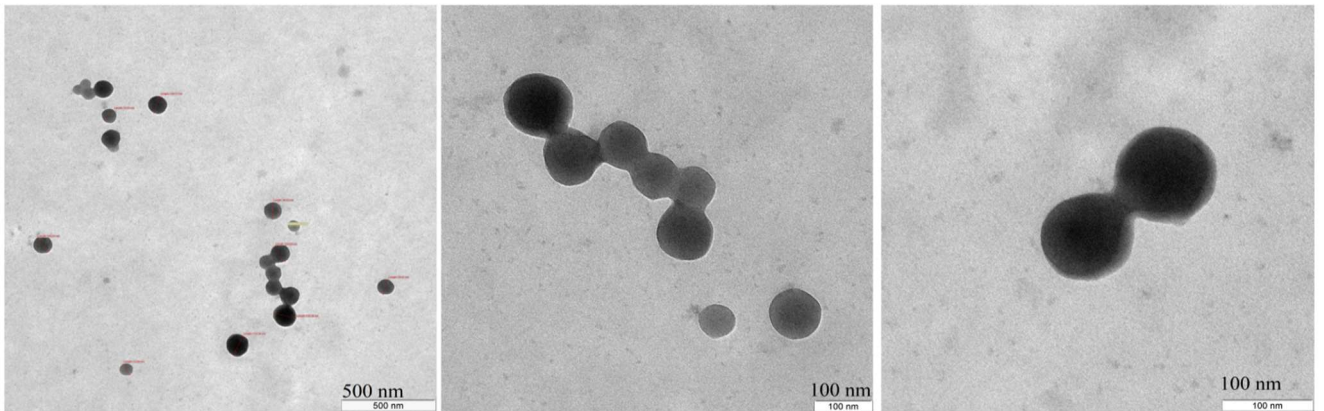


Рисунок 3.20– Микроснимок образца №1 (СНС, КН-10 % по массе СНС),  $T=110\text{ }^{\circ}\text{C}$

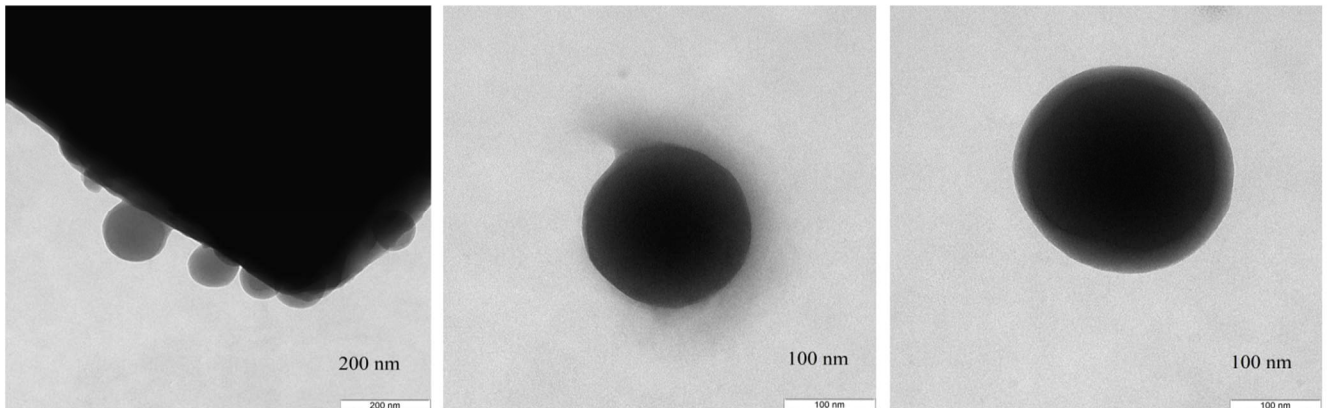


Рисунок 3.21– Микроснимок образца №2 ( СНС, 24 % водный раствор АЦ – 10 % по массе СНС),  $T=110\text{ }^{\circ}\text{C}$

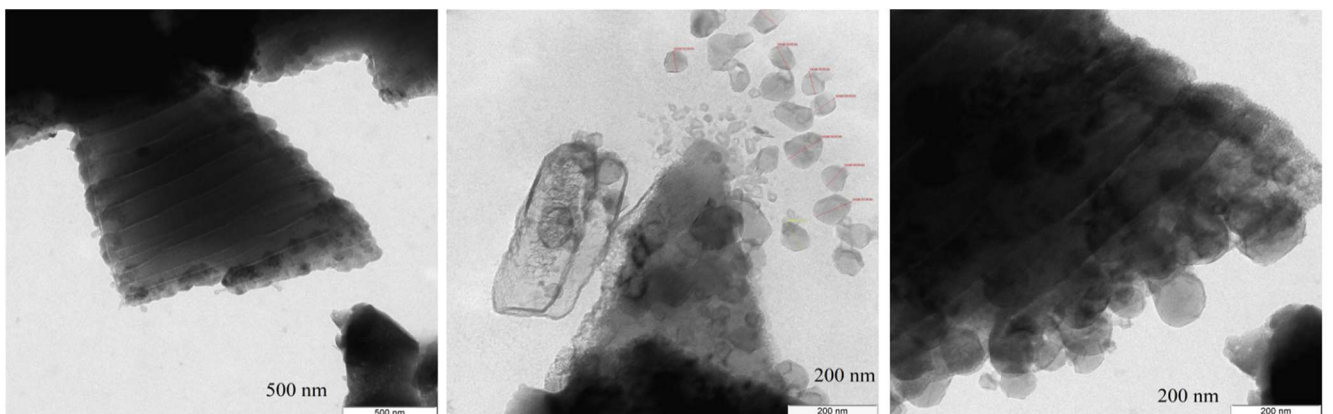


Рисунок 3.22 – Микроснимок образца №3 (СНС, КН – 10 % по массе СНС, 24 % водный раствор АЦ – 10 % по массе СНС),  $T=110\text{ }^{\circ}\text{C}$

На микрофотографиях образцов №1-3 (рисунки 3.20-3.22) визуализируются частицы, которые представляют собой практически сферические монодисперсные



глобулы и относятся, очевидно, к гидратированному оксиду кремния  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . При этом размер частиц существенно зависит от состава композиций.

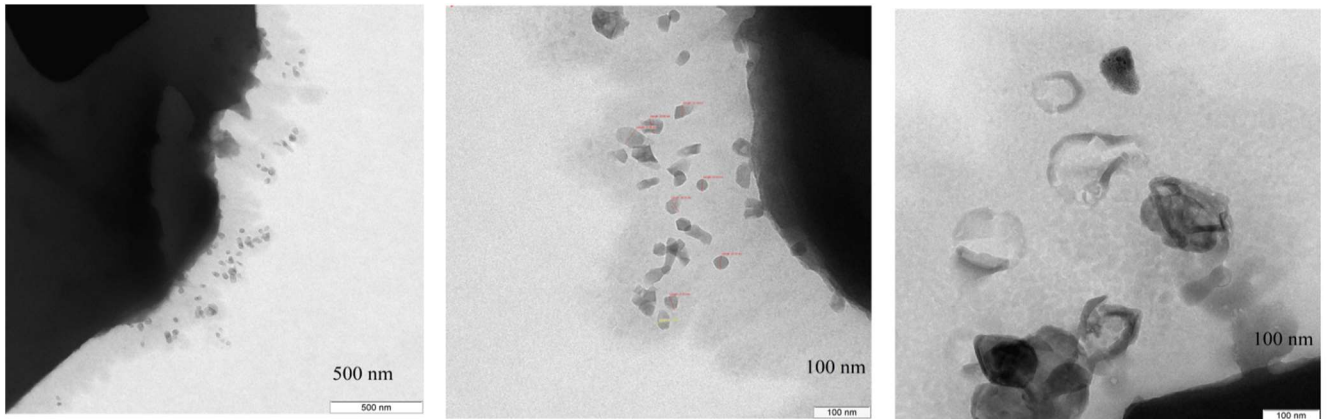


Рисунок 3.23 – Микроснимок образца №4 (СНС - 100 частей, 24 % водный раствор АЦ – 10 % по массе СНС),  $T=250\text{ }^\circ\text{C}$

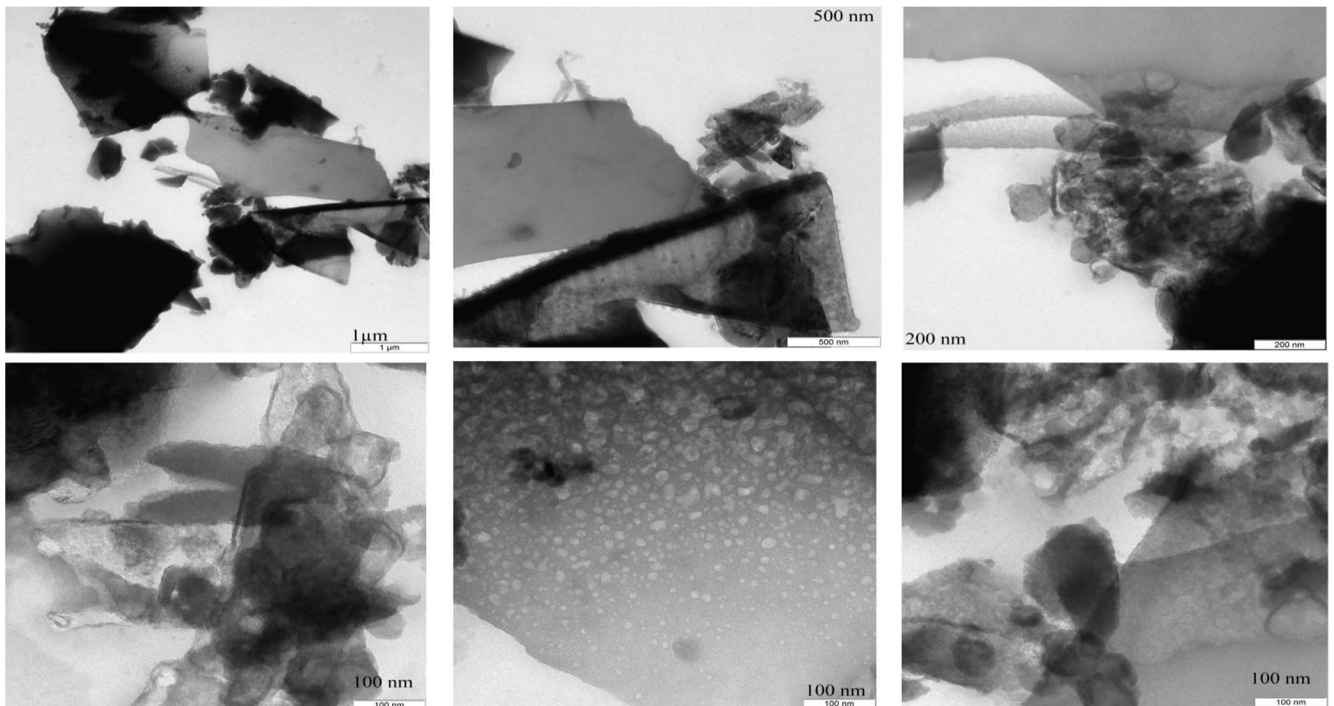
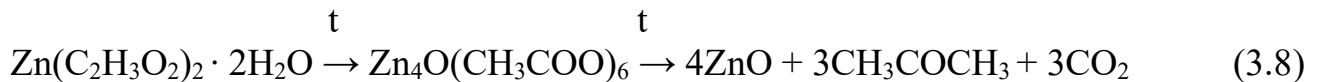
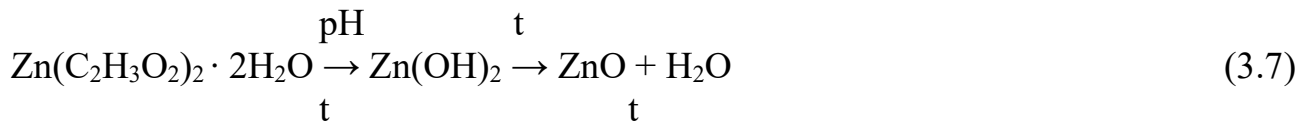


Рисунок 3.24 – Микроснимок образца №5 (СНС, КН – 10 % по массе СНС, 24 % водный раствор АЦ – 10 % по массе СНС),  $T=450\text{ }^\circ\text{C}$

Также на снимках образцов №1-3 (рисунки 3.20-3.22) можно выделить следующие особенности: **образец №1** (рис. 3.20) – размер частиц находится в пределах 69-125 нм, визуализируются частицы изометрической формы, которые в работе относят к кубическому  $\text{NaF}$ ; **образец №2** (рис. 3.21) – размер частиц находится в пределах 150-255 нм, сферические частицы имеют более правильную округлую форму; **образец №3** (рис. 3.22) – размер частиц находится в пределах

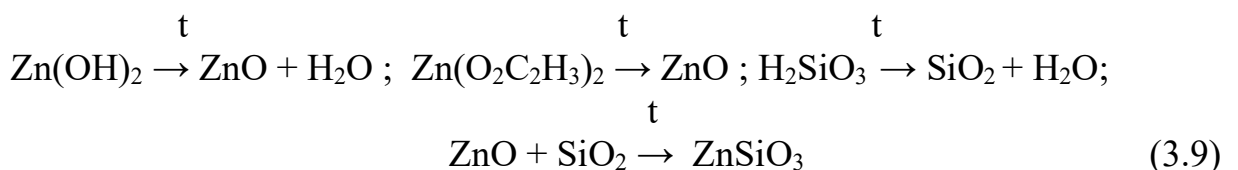
51-87 нм, преобладают сферические частицы неправильной формы, также визуализируются частицы изометрической формы.

На микрофотографиях образца (рисунок 3.23) на основе модифицированного СНС и подвергнутого тепловой обработке при 250 °С (образец №4), в отличие от соответствующего образца, высушенного при 110 °С (образец №3), присутствуют частицы, которые имеют неправильную форму, близкую к сферической, обладают более узким распределением по размерам от 22 до 32 нм и могут соответствовать окиси цинка, зафиксированной на дифрактограмме соответствующего образца. Кроме этого на микрофотографиях образца №4 аналогично образцу №3 фиксируются сферические частицы, которые имеют более правильную округлую форму с размером от 64 нм до 124 нм. Окись цинка может быть образована в исследуемой системе по следующим схемам:



Микроснимки образца (рисунок 3.24), на основе модифицированного СНС с отвердителем, подвергнутого тепловой обработке при  $T=450$  °С принципиально отличаются от микроснимков предыдущих образцов. Следует отметить отсутствие сферических частиц с размером от 60 до 255 нм, наблюдается появление более крупных структурных образований (волоконистых и пластинчатых), что может указывать на процессы синтеза  $\text{ZnSiO}_3$  в исследуемой системе.

Из анализа полученных данных, можно прийти к выводу, что образование метасиликата цинка  $\text{ZnSiO}_3$  при нагреве модифицированных композиций до 450 °С осуществляется через стадию термического разложения  $\text{Zn}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_3)_2$  и  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  до  $\text{ZnO}$  по следующей схеме:



Следует отметить, что по справочным данным твердофазные реакции окиси цинка и кристаллической окиси кремния проходят под воздействием достаточно

высоких температур  $T=900-1400$  °С. Для исследуемой системы аморфная структура  $\text{SiO}_2$  определяет более высокую химическую активность. К тому же известно, что твердофазные реакции в значительной степени зависят от дисперсности исходных реагентов и могут протекать наиболее активно с уменьшением размера частиц.

Установлено, что температурное воздействие на модифицированную силикатнатриевую систему в области значений  $440-450$  °С, способствуя дополнительному синтезу труднорастворимого метасиликата цинка, приводит к более существенному повышению водостойкости образцов относительно не модифицированного состава (на  $25-28$  %), чем при низкотемпературном отверждении ( $20-23$  %). Результаты исследования влияния тепловой обработки на водостойкость модифицированных образцов в интервале температур  $200-500$  °С приведены в разделе 4.1.

Таким образом, установлено химическое взаимодействие в системе силикатнатриевое связующее – водный раствор ацетата цинка, подтверждаемое образованием трудно- и малорастворимых цинкосодержащих соединений, что является причиной повышения водостойкости. При этом процессы синтеза новообразований в исследуемой системе, в первую очередь, определяются соотношением и интенсивностью взаимодействия реагирующих компонентов, температурой нагрева. Установление взаимосвязи указанных факторов с физико-механическими, эксплуатационными свойствами, технологическими параметрами позволит осуществить конструирование и получение водостойких силикатнатриевых композиционных материалов с регулируемыми характеристиками.

## ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ

1. Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена возможность использования ацетата цинка в качестве модифицирующего агента для СНС, способствующего повышению водостойкости.

2. Экспериментально установлено, что повышение эффективности модификации СНС на начальных этапах взаимодействия реагентов достигается использованием насыщенного водного раствора ацетата цинка с концентрацией 20-28 %. Рациональное содержание АЦ в виде водных растворов в СНК составляет 2,1-3,6 % по массе СНС в пересчете на основное вещество, что позволяет повысить водостойкость на 20-23 %, прочность  $R_{сж}$  на 20-30 % при низкотемпературном отверждении ( $T=110\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) композиций.

3. Определен механизм структурных изменений СНС при модифицировании на начальных этапах структурообразования. Методами РФА и ИКС показано, что при взаимодействии СНС и водных растворов АЦ осуществляется образование труднорастворимого гидросиликата цинка  $Zn_2SiO_4 \cdot H_2O$  и малорастворимой гидроокиси  $\gamma\text{-Zn(OH)}_2$  (возможно,  $\delta\text{-Zn(OH)}_2 \cdot 0,5H_2O$  и  $\beta\text{-Zn}_2SiO_4$ ). Выявлено, образование побочного растворимого соединения в виде ацетата натрия  $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ . Показано, что модифицирующий раствор оказывает влияние на кинетику твердения СНК, что свидетельствует о выделении кремнегеля при смешивании водных растворов АЦ и силикатов натрия. Установлено, что отвердитель – кремнефтористый натрий  $NaSiF_6$  в составах СНК не влияет на характер образующихся комплексов.

4. Определены закономерности структурных изменений СНК при модифицировании на начальных этапах структурообразования. Основными структурообразующими факторами являются: соотношение реагирующих компонентов, время и скорость их перемешивания. С привлечением метода РФА выявлены фазовые изменения в зависимости от соотношения реагирующих компонентов. Установлено, что с увеличением скорости перемешивания, модифицированного СНС от 200 об/мин до 600 об/мин уменьшается время

(от 1,5 мин до 45 с) для достижения наиболее полного щелочного гидролиза цинковой соли в системе СНС, показано влияние параметров приготовления композиций на водостойкость. Выявлено, что для модифицированной системы в зависимости от содержания цинкосодержащего раствора характерны изменения диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ , что может быть обусловлена процессами коллоидизации. Установлено, что характер изменения величины  $\epsilon$  соответствует характеру изменения прочности и водостойкости модифицированных образцов.

5. Метод диэлектрической проницаемости оценки структурных изменений, модифицированных СНК, охарактеризован как экспресс-метод прогнозирования свойств при физико-химической модификации жидкостекольной вяжущей матрицы.

6. Установлены структурные изменения СНС при термохимической модификации. Показано, что не гидролизованный АЦ и не вступившие в реакцию гидроксиды цинка, способны подвергаться термолизу в диапазоне температур 200-450 °С с образованием ZnO и дополнительно участвовать в процессах синтеза труднорастворимых комплексов в силикатнатриевой системе. Методами термического анализа и микроскопическими исследованиями показано, что синтез метасиликата цинка  $ZnSiO_3$  при нагреве модифицированных композиций до 450 °С может осуществляться за счет реакции аморфного  $SiO_2$  и ZnO. Экспериментально установлено, что температурная обработка в области значений 440-450 °С приводит к более существенному повышению водостойкости (на 25-28 %) чем при низкотемпературном отверждении.

## ГЛАВА 4. УПРАВЛЕНИЕ СТРУКТУРОЙ И СВОЙСТВАМИ ТЕРМОВСПУЧЕННОГО ГРАНУЛИРОВАННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО СВЯЗУЮЩЕГО

Одним из важнейших условий рационального использования сырьевой базы, улучшения технико-экономических показателей строительного комплекса, является соблюдение регионального принципа производства и применения строительных материалов и изделий. Принцип региональности заключается в том, что в каждом регионе целесообразно расширять номенклатуру материалов, для которых имеется сырьевая база.

Приказом Министерства регионального развития РФ № 262 от 30 мая 2011 года утверждена «Стратегия развития промышленности строительных материалов и индустриального домостроения на период до 2020 года» (далее Стратегия), согласно которой прогнозируется рост объема потребления теплоизоляционных материалов (ТИМ) практически в 2 раза в целом по РФ и в частности по Приволжскому федеральному округу (рисунок 4.1).

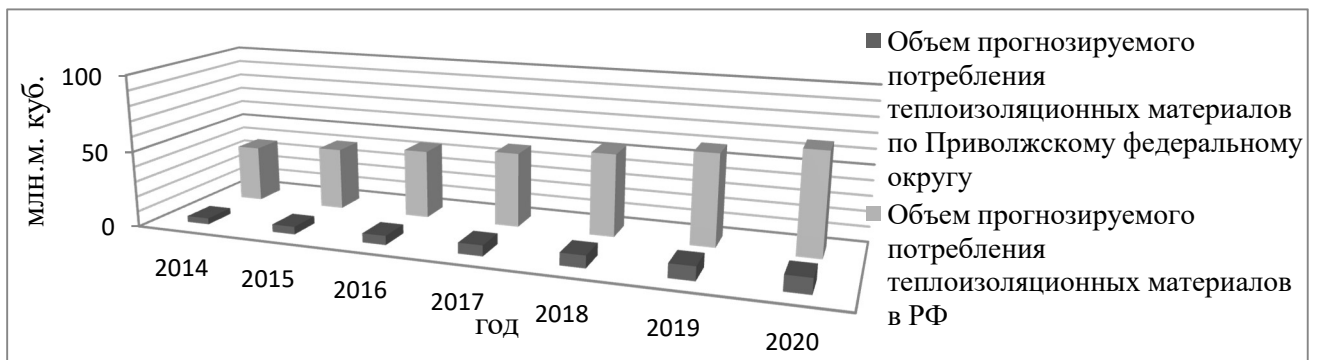


Рисунок 4.1 – Объем прогнозируемого потребления теплоизоляционных материалов в РФ до 2020 года по данным Стратегии

Современный российский рынок ТИМ представлен большим разнообразием продукции и по оценкам экспертов характеризуется как умеренно-развивающийся. Лидирующее положение на рынке занимают минеральная вата и стекловолокно – 73 %, газонаполненные пластмассы – 22 %. Остальные 5 % включают ячеистые бетоны, ячеистое стекло, а также ТИМ на основе растительного сырья. В основном все ТИМ обладают высокими теплоизоляционными свойствами, но при этом у



многих отмечаются такие недостатки как горючесть, недолговечность, дороговизна.

Именно поэтому все большую актуальность приобретает вопрос поиска новых композиций и разработка составов для получения более технологичных, экономичных строительных материалов теплотехнического назначения.

Зернистым (гранулированным) материалом на основе минеральной сырьевой базы Поволжского региона является керамзит, применяемый в качестве засыпного утеплителя и заполнителя для получения легких бетонов. Достоинства керамзита как теплоизоляционного материала заключаются в сочетании высоких теплофизических и эксплуатационных характеристик. Но при этом его производство требует применения высококачественного глинистого сырья и отличается высокой энергоемкостью, т. к. вспучивание глин производится при высокой температуре (1150-1200 °С) в течение 30-45 мин.

Для минерально-сырьевой базы Поволжского региона характерны масштабные запасы силицитовых пород (кремнистых опок, диатомита). Литотипы силицитов: силицит; силицит глинистый, силицит глинисто-известковый; силицит известковый; силицит песчаный, силицит глинисто-песчаный [156].

Получение легких заполнителей из кремнистых пород возможно по технологии производства керамзита. Опытно-промышленное производство не получило своего развития ввиду значительных энергозатрат. С целью снижения теплотрат предложен способ, заключающийся в обработке кремнистого заполнителя перед сушкой 20-30 % водным раствором сернокислой соли переходных металлов: железа, меди, или алюминия в течение 5-10 мин, с последующим обжигом при 650-750 °С [157]. В качестве исходного сырья использовали опоку Михайловского месторождения, следующего химсостава: SiO<sub>2</sub> – 83,7; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 8,41; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 2,02; CaO – 0,92; MgO – 0,46; Na<sub>2</sub>O – 1,12; п.п.п. – 3,4. Заполнители фракции 5-10 мм из исходной породы обрабатывались соответственно 30 % раствором Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 20 % раствором CuSO<sub>4</sub> и 30 % раствором Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> в течение 5 мин. Обработанный раствором соли заполнитель сушили, а затем обжигали при 650-750 °С.

Легкий фурановый бетон ФАМ на термохимических и модифицированных опаловидных кремнистых заполнителях был использован для изготовления решетчатых элементов пола животноводческих помещений типа Р-1, Р-2 методом виброформования в заводских условиях. Решетчатые элементы из фуранового бетона характеризуются высокой плотностью, прочностью и низким коэффициентом теплоусвоения. Они долговечнее железобетонных, стальных, чугунных решеток, применяемых в настоящее время в животноводческих помещениях.

Термохимически модифицированный наполнитель из кремнистых пород для цементных композиций позволяет сократить расход вяжущего на 12-15 % на 1 м<sup>3</sup> продукции из керамзитобетона плотностью 1600-1800 кг/м<sup>3</sup>.

Научным коллективом кафедры «Строительные материалы и технологии» СГТУ имени Гагарина Ю.А. апробирован способ получения силикатнатриевых связующих с использованием в качестве сырьевого компонента силицитовых пород (опок) с содержанием SiO<sub>2</sub> более 80 % плотностью 1550-1590 кг/м<sup>3</sup> и силикатным модулем 1,21-1,46 [61]. Результаты опытно-промышленных испытаний разработанных технических решений [4] подтвердили высокую целесообразность использования СНС в производстве гранулированных ТИМ, а также применения тонкодисперсных порошков из опок в качестве активных минеральных наполнителей в их составах.

Способность водных щелочных растворов силикатов натрия (жидкого стекла) сохранять вязкопластическое состояние на стадии приготовления сырьевой смеси обеспечивает благоприятные условия для получения эффективных гранулированных ТИМ (мелкозернистые – размер зерен 0,01-5,0 мм; крупнозернистые – размер зерен > 5,0 мм) с поризованной структурой за счет термовспучивания при температурах 400-500 °С [4,5,60,77,79,119-122, 158-161]. Композиты, изготавливаемые на основе зернистых продуктов, делятся на материалы с контактным и объемным омоноличиванием. В целом вспученные гранулированные материалы на основе СНС отличаются относительно низкой температурой вспучивания и средней плотностью. Однако ТИМ на основе СНС не

получили широкого промышленного применения. В основном это связано как с относительно низкой водостойкостью, так и недостаточной изученностью закономерностей структурообразования и модифицирования, а также неотработанной технологией производства.

Результаты исследования, представленные в главе 3, свидетельствует о перспективности создания гранулированного материала на основе модифицированного СНС при одновременном решении актуальных задач по снижению энергетических затрат на производство, использованию региональной сырьевой базы для их получения.

#### **4.1. Роль наполнителя и отвердителя в формировании свойств пористых гранул на основе модифицированного силикатнатриевого связующего**

Технологический процесс получения вспученных пористых гранул на основе СНС, как правило, включает следующие основные операции: приготовление силикатнатриевой смеси, формирование сырцовых гранул, их частичная дегидратация (предварительная сушка), вспучивание гранулята. Сырьем для получения вспученных пористых гранул является, как товарное жидкое натриевое стекло, так и СНС, полученные гидротермальным способом; тонкомолотые минеральные наполнители (известковая мука, тальк, молотый песок, каолин, зола, мел, опока, трепел и т.д.); специальные добавки, предназначенные для направленного регулирования функциональных свойств (повышающие вспучивание и водостойкость материала, гидрофобизирующие, упрочняющие и т.д.).

Вспучивание СНК при термообработке обеспечивается совмещением по времени пиропластического состояния с наиболее интенсивным выделением водяных паров, что проявляется в интервале температур 120-250 °С. В связи с чем ячеистая структура пористых силикатнатриевых материалов в большей степени формируется за счет удаления свободной и адсорбционной воды. Исследованиями

В.С. Толстого и И.В. Рыжкова [12] показано, что независимо от силикатного модуля жидкого стекла вспучивание практически полностью заканчивается при нагревании до 200–250 °С. При температуре 400–500 °С в результате кристаллизации продуктов вспучивания осуществляется закрепление структуры. Повышение температуры более 500 °С практически не оказывает влияния на вспучивание, а только увеличивает энергоемкость процесса получения вспученных материалов.

Уменьшение влияния свободной воды, избыточное содержание которой приводит к образованию открытых и сообщающихся пор в объеме термовспученной гранулы, обеспечивается, в первую очередь, введением наполнителей в СНС и предварительной сушкой полуфабриката. Вместе с тем при рациональном содержании тонкомолотых минеральных наполнителей достигаются необходимые реологические характеристики силикатнатриевой смеси для формирования сырцовых гранул, повышения прочности.

В качестве минерального наполнителя в составах для получения, гранулированного ТИМ рассматривался тонкодисперсный порошок из местного силицита – опоки с содержанием  $\text{SiO}_2$  более 80 %. По известным данным содержание в наполнителе аморфного кремнезема и оксида алюминия способствуют повышению водостойкости; наличие адсорбционно-десорбционных свойств позволяет интенсивно поглощать свободную воду из силикатнатриевой смеси, ее удерживать и равномерно отдавать в процессе термической обработки [162,163].

Из экспериментальных данных следует, что рациональным по критериям насыпной плотности и прочности гранул является соотношение между СНС (жидкое натриевое стекло  $\rho=1480 \text{ кг/м}^3$ ) и наполнителем ( $S_{\text{уд}}=300\text{-}550 \text{ м}^2/\text{кг}$ ) – 1:0,85. Исследование проводилось на образцах в виде гранул размером 10-20 мм, сырцовые гранулы подвергались предварительной сушке при  $T=60 \text{ °С}$  в течение 10-20 мин. Пористые гранулы с опоккой, вспученные в интервале температур 40–500 °С обладают следующими основными свойствами:  $\rho_{\text{н}}=300\text{--}380 \text{ кг/м}^3$

(насыпная плотность);  $R_{сж}=1,5-2,0$  МПа (предел прочности при сжатии в цилиндре); водопоглощение по массе  $W=48-32\%$  (водопоглощение по массе).

Результаты исследования водостойкости пористых гранул в зависимости от температуры вспучивания показали: повышение температуры от  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  приводит к росту значения  $K_p$  наполненных образцов от 0,34 до 0,62 (рисунок 4.2). При содержании в композициях насыщенного водного раствора АЦ и отвердителя – кремнефтористого натрия, значения  $K_p$  в интервале температур  $200\div 500\text{ }^{\circ}\text{C}$  составляют  $0,8\div 0,96$ . При этом повышение температуры от  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  не приводит к значительному изменению водостойкости. Из анализа экспериментальных данных также следует, что с увеличением температуры отверждения КН в меньшей степени оказывает влияние на водостойкость гранул. По-видимому, в связи с более интенсивным испарением свободной воды из силикатнатриевой системы взаимодействие между  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  и связующим протекает недостаточно полно на первоначальном этапе, когда осуществляется его гидролиз.

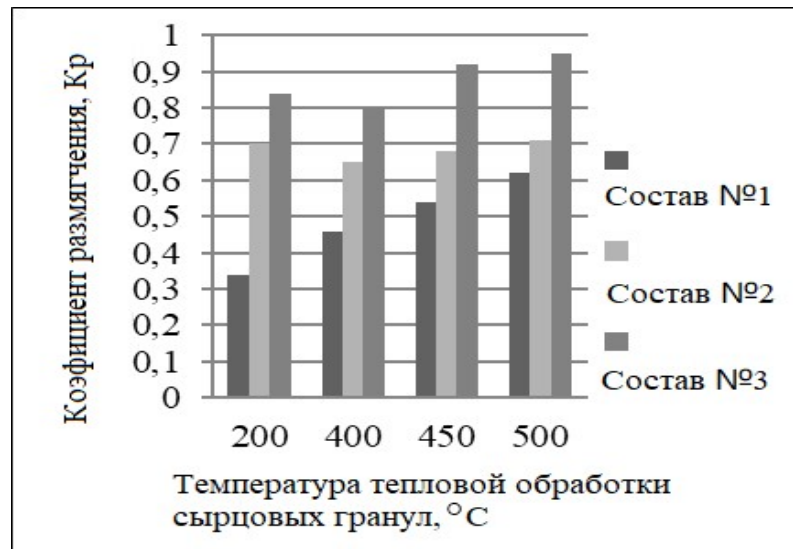


Рисунок 4.2 – Значения  $K_p$  образцов в зависимости от температуры: состав №1 – с опокой; состав №2 – с опокой и КН; состав №3 – с опокой, КН, АЦ (3 % по массе СНС в пересчете на основное вещество)

Однако присутствие  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  в достаточно степени активизирует процессы твердения СНК, что проявляется в снижении пористости гранул и соответственно насыпной плотности (таблица 4.1). Одной из причин формирования более плотной структуры может быть то, что  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  реагируя с водой, уменьшает ее количество,

а, следовательно, и количество водяных паров при термоударе. Исключив из процесса получения гранул предварительную сушку, выявлено, что образцы с отвердителем имеют шарообразную форму с равномерно распределенной мелкопористой структурой в отличие модифицированных образцов без отвердителя, которые характеризуются пористой структурой с крупными сквозными порами (рисунок 4.3).

Экспериментально установлено, что отвердитель необходимо вводить непосредственно в связующее в количестве 5-7 % по массе СНС. При содержании отвердителя в меньшем количестве образцы обладают неправильной формой и неоднородной пустотело-пористой структурой, в количестве 10-15 % пористость гранул снижается в практически в 2 раза (таблица 4.1.).

Таблица 4.1 – Основные физико-механические свойства пористых гранул, полученных без стадии предварительной сушки,  $T=450^{\circ}\text{C}$

№ п/п	Состав сырьевой смеси	Физико-механические свойства гранул		
		Пористость общая, %	Водопоглощение по массе (за 1 час), %	Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>
1	СНС - 100 масс.ч. Опока – 85 %по массе СНС 25 % водный раствор АЦ - 10 % по массе СНС	91	67	200
2	СНС - 100 масс.ч. Опока – 85 %по массе СНС 25 % водный раствор АЦ -10 % по массе СНС <i>КН -5 % по массе СНС</i>	83	36	320
3	СНС - 100 масс.ч. Опока – 85 %по массе СНС 25 % водный раствор АЦ -10 % по массе СНС <i>КН – 7 % по массе СНС</i>	71	28	390
4	СНС - 100 масс.ч. Опока – 85 %по массе СНС 25 % водный раствор АЦ - 10 % по массе СНС <i>КН – 10 % по массе СНС</i>	52	14	510
5	СНС - 100 масс.ч. Опока - 85%по массе СНС 25% водный раствор АЦ - 10 % по массе СНС <i>КН -15 % по массе СНС</i>	44	9	590



а)



б)

Рисунок 4.3 – Фото пористых гранул, полученных без стадии предварительной сушки: а) на основе состава №1 (без КН); б) на основе состава №2 (с КН)

Таким образом, установлены закономерности влияния отвердителя – кремнефтористого натрия и тонкодисперсного наполнителя из опоки на структуру и свойства вспученных пористых гранул. Исключение стадии предварительной сушки сырцовых гранул из технологического процесса получения, вспученного гранулированного материала позволит снизить энергетические затраты на производство.

#### **4.2. Формирование свойств пористых гранул на основе модифицированных силикатнатриевых композиций, вспученных при СВЧ-нагреве**

Для термической обработки (вспучивания) сырцовых гранул используют различные печи: с газопламенным, электротермическим или СВЧ-нагревом. В наших исследованиях применен электрофизический метод обработки СВЧ электромагнитного воздействия. Анализ экспериментальных данных, имеющихся в научно-технической литературе, позволяет выделить следующие преимущества использования СВЧ обработки по сравнению с традиционным (конвекционным) способом: уменьшение длительности процесса термической обработки; значительное снижение энергоемкости получения материалов; улучшение физико-механических характеристик. Особенностью СВЧ нагрева композиций на основе

силикатнатриевых связующих является то, что часть энергии электромагнитного излучения частично превращается в теплоту, другая ее часть направлена на структурные превращения в материалах, приводящих к изменению свойств равномерно по всему объему.

Термическая обработка представляет собой сложный теплофизический процесс, в котором явления теплообмена протекают в непосредственной связи с явлениями массообмена. В соответствии с теорией сушки (А.В. Лыков) закономерности сушки пористых тел зависят от режима сушки, физико-химических свойств и структуры, различия связи влаги с твердой фазой [164].

При термическом вспучивании жидкостекольных систем основным порообразователем является вода. Классифицируют влагосодержание в сырьевых смесях следующим образом: капиллярная вода, удерживаемая капиллярными силами; адсорбционно связанная вода, удерживаемая силами Ван-дер-Ваальса в количестве двух-трех молекулярных слоев, удаляемых при температуре выше 100 °С; химически связанная вода, входящая в гидратные новообразования. Если такая вода связана основными валентностями, то она испаряется при  $T=300-500$  °С. В кристаллогидратах она может быть связана в виде ионов или молекул и удерживаемая в решетке координационными силами и удаляется при температурах 200-300 °С. Коэффициент вспучивания ( $K_B$ ) жидкостекольных смесей может колебаться в пределах 1,8-3,5 в зависимости от рецептурного состава и условий вспучивания.

Результаты исследования, полученные с целью определения влияния параметров СВЧ нагрева (мощности и времени) на процессы дегидратации и вспучивания СНС, показали следующее: зависимости изменения остаточной влажности и коэффициент вспучивания образцов от времени нагрева при различной мощности нагрева (300 Вт, 600 Вт, 850 Вт) носят соответственно линейный и экстремальный характер (рисунок 4.4); с увеличением мощности нагрева жидкого натриевого стекла, быстрее происходит удаление воды и соответственно увеличение объема массива; коэффициент вспучивания в зависимости от условий СВЧ нагрева колеблется в пределах значений 6,6-17,6;



максимальный коэффициент вспучивания фиксируется при мощности СВЧ излучения 600-850 Вт в течение 3-4 минут обработки, а затем с увеличением времени обработки наблюдается уменьшение объема вспененной структуры. В научно-технической литературе есть сведения, что коэффициент вспучивания жидкого стекла при конвекционном способе нагрева максимален при температуре 350-400 °С, а после 600 °С начинается уменьшение объема вспененной структуры, что объясняется кристаллизацией силиката натрия. Полагаем, что уменьшение объема вспененной массы при длительности СВЧ-обработки более 4 мин (мощность 600-850 Вт) связано с кристаллизацией продуктов вспучивания.

В качестве объекта исследования использовалось товарное жидкое натриевое стекло с плотностью 1480 кг/м<sup>3</sup> и силикатным модулем  $M=2,7$ , водосодержание которого по данным термического анализа составляет 58 %. Для проведения эксперимента использовалась лабораторная СВЧ-установка со следующими характеристиками: источник питания 230 В; рабочая частота 2450 МГц, выходная мощность 100 Вт / 850 Вт; силикатнатриевая смесь подвергалась обработке в течение 1-7 мин при мощности СВЧ излучения 350-850 Вт.

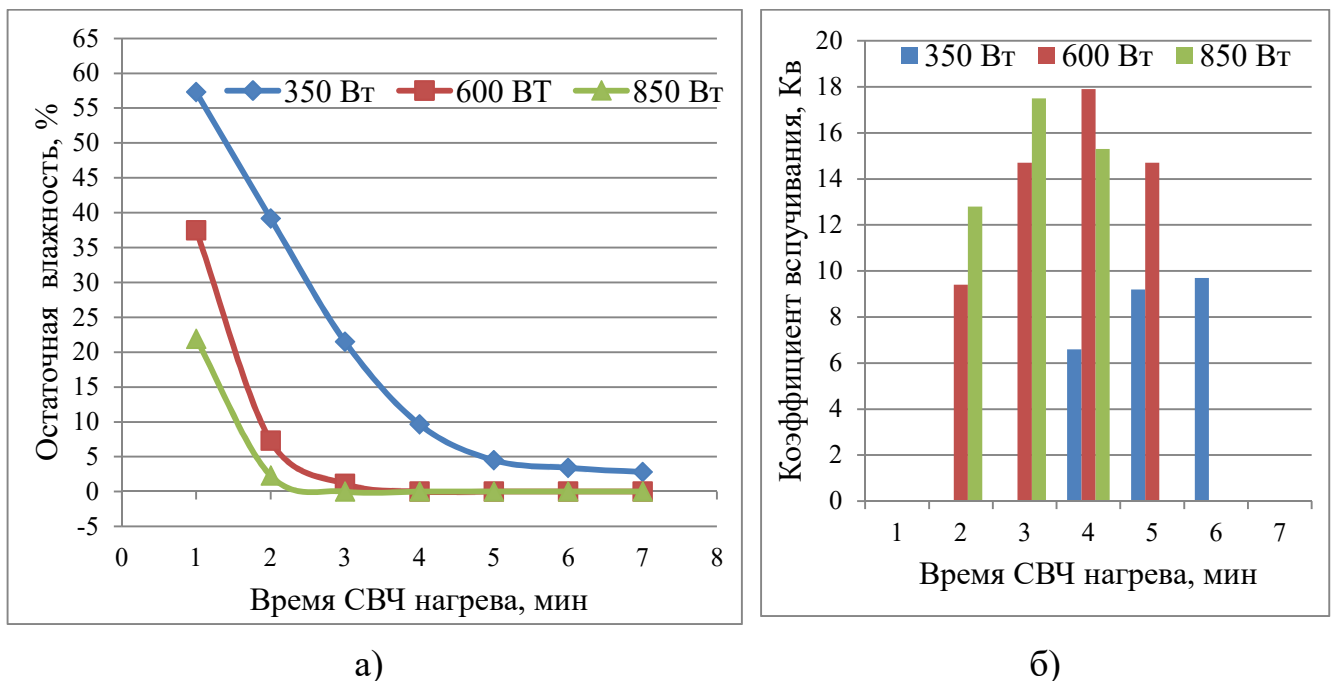


Рисунок 4.4 – а) Зависимости остаточной влажности СНС от параметров СВЧ нагрева; б) Изменение  $K_v$  СНС от параметров СВЧ нагрева

Результаты исследования показывают, что параметры СВЧ нагрева дают возможность управления процессом вспучивания СНС и, очевидно, могут оказывать значительное влияние на формирование пористой структуры и соответственно на свойства вспученных пористых гранул. Предварительно исследовалось влияние параметров СВЧ нагрева на формирование основных свойств пористых гранул на основе СНС с КН (10 % по массе СНС) и опокой, также оценивалась остаточная влажность гранулята. Термическая обработка сырцовых гранул осуществлялась СВЧ нагревом на частоте 2,45 ГГц в течение 2-5 мин при мощности СВЧ излучения 350-850 Вт. Результаты проведенных исследований представлены на рисунках 4.5 и 4.6, приведены в таблице 4.2.

Из представленных экспериментальных данных видно, что с увеличением мощности СВЧ излучения уменьшается насыпная плотность и коэффициент теплопроводности гранулированного материала, при этом зависимости от времени нагрева носят экстремальный характер (рисунок 4.6. а). Минимальные значения насыпной плотности и коэффициента теплопроводности наблюдаются при мощности СВЧ излучения 600-850 Вт в течение 4 мин обработки. При данных условиях СВЧ обработки прочность гранулированного материала при сжатии в цилиндре находится в пределах  $R_{сж}=2,48-2,52$  МПа, коэффициент размягчения составляет  $K_p=0,67-0,7$ , водопоглощение по массе  $W=24,5-27,3$  % (таблица 4.2.).

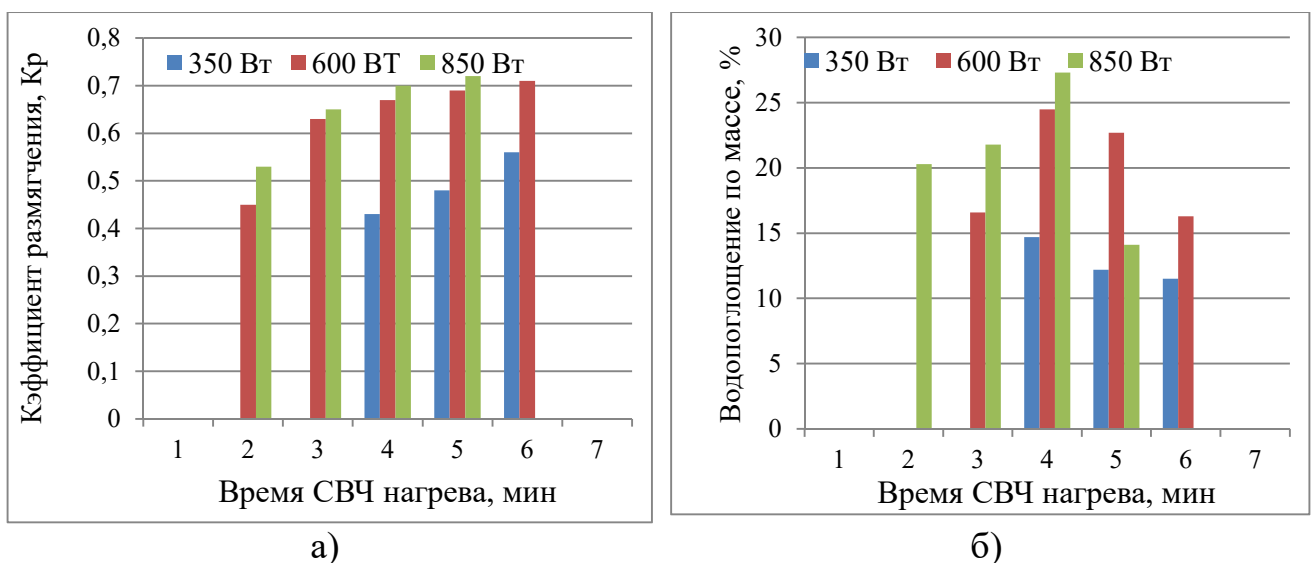


Рисунок 4.5 – Зависимости свойств пористых гранул от параметров СВЧ нагрева:

а) водостойкости; в) водопоглощения по массе, %

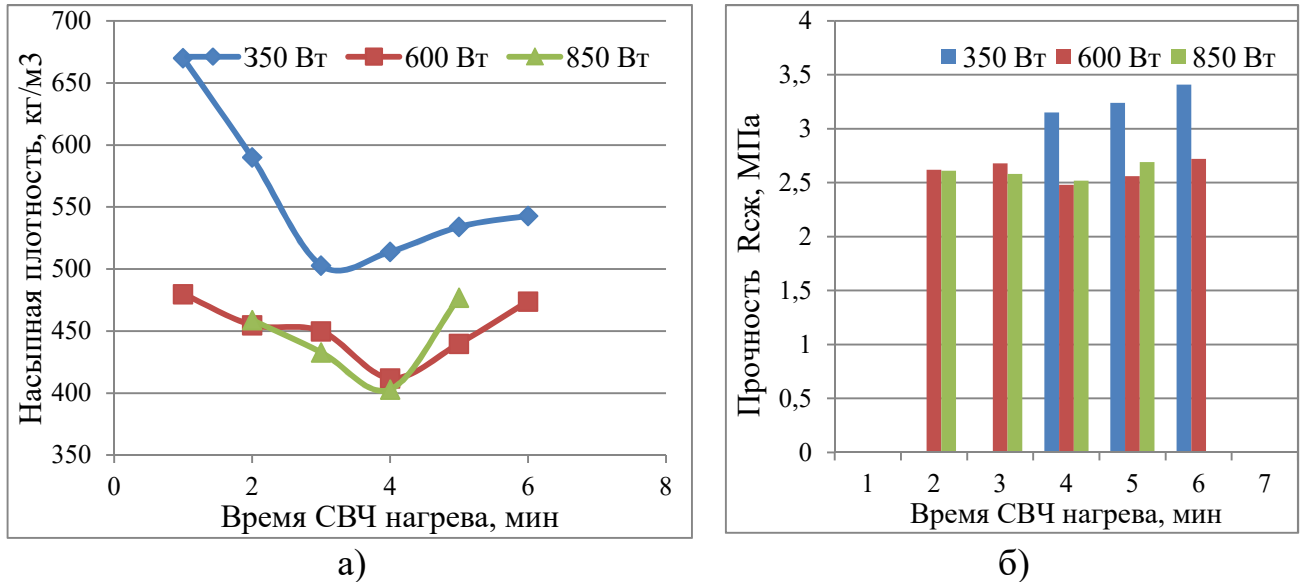


Рисунок 4.6 – Зависимости свойств пористых гранул от параметров СВЧ нагрева:

а) насыпной плотности; б) прочности при сжатии в цилиндре

Таблица 4.2 – Основные физико-механические свойства пористых гранул в зависимости от параметров СВЧ нагрева

№	Наименование параметров гранул фракции 10-20 мм	Числовые показатели параметров						
		Время СВЧ нагрева						
		1	2	3	4	5	6	7
1	Мощность 350 Вт							
	Остаточная влажность, %	30,4	19,8	9,7	3,8	0,8	0,4	0,4
	Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	670	590	503	514	534	543	-
	Теплопроводность, Вт/(м·°С)	-	-	-	0,112	0,118	0,124	-
	Прочность R <sub>сж</sub> в цилиндре, МПа	-	-	-	3,15	3,24	3,41	-
	Коэффициент размягчения	растворились			0,43	0,48	0,56	-
	Водопоглощение по массе, %	-	-	-	14,7	12,2	11,5	-
2	Мощность 600 Вт							
	Остаточная влажность, %	18,2	5,9	2,1	1,3	0,8	0	0
	Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	480	455	450	412	440	474	-
	Теплопроводность, Вт/(м·°С)	-	0,094	0,093	0,082	0,091	0,097	-
	Прочность R <sub>сж</sub> в цилиндре, МПа	-	2,62	2,68	2,48	2,56	2,72	-
	Коэффициент размягчения	-	0,45	0,63	0,67	0,69	0,71	-
	Водопоглощение по массе, %	-	-	16,6	24,5	22,7	16,3	-
3	Мощность 850 Вт							
	Остаточная влажность, %	-	7	0,8	0	0	-	-
	Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	-	459	433	403	477	-	-
	Теплопроводность, Вт/(м·°С)	-	0,089	0,087	0,082	0,094	-	-
	Прочность R <sub>сж</sub> в цилиндре, МПа	-	2,61	2,58	2,52	2,69	-	-
	Коэффициент размягчения	-	0,53	0,65	0,7	0,72	-	-
	Водопоглощение по массе, %	-	20,3	21,8	27,3	14,1	-	-

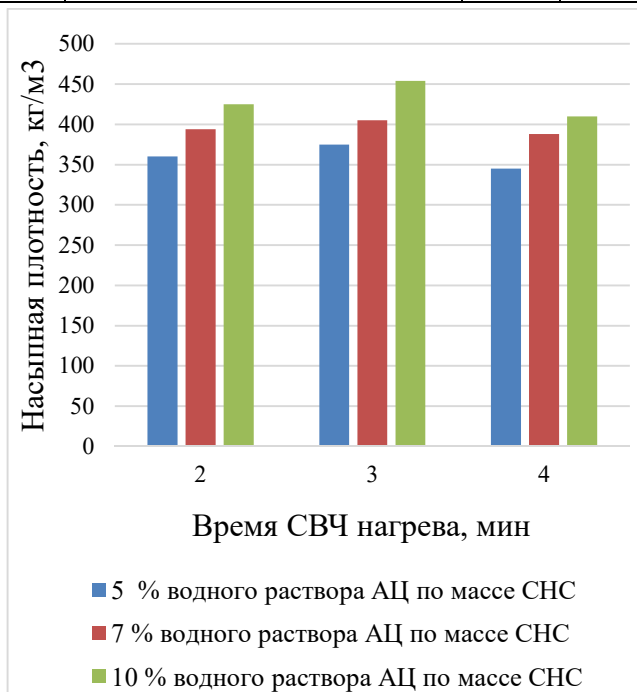
Далее проводилась оценка комплекса свойств (насыпной плотности, теплопроводности, прочности, водостойкости, водопоглощения) пористых гранул на основе модифицированных композиций, вспученных в условиях СВЧ электромагнитного воздействия. Изменение свойств пористого материала на основе СНС, модифицированного 24 % водным раствором АЦ в зависимости от количественного содержания модификатора (от 5 до 10% по массе связующего) определялось при следующих параметрах СВЧ нагрева – время нагрева 2-4 мин при мощности СВЧ излучения 750-850 Вт ( $T=400-450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Содержание кремнефтористого натрия в составах составляет 7 % по массе СНС. Экспериментальные данные представлены в таблице 4.3, графические зависимости на рисунках 4.7 и 4.8.

В целом анализ экспериментальных данных показывает: зависимости изменения коэффициента размягчения от содержания модификатора по массе связующего носят экстремальный характер, коэффициент размягчения повышается с увеличением времени СВЧ обработки, при этом увеличение мощности нагрева с 750 Вт до 850 Вт не оказывает значительного влияния; максимальные значения  $K_p=0,89-0,94$  соответствуют содержанию 24 % водного раствора ацетата цинка в количестве 7-10 % по массе СНС при мощности СВЧ излучения 750-850 Вт в течение 3-4 мин (на дифрактограммах соответствующих образцов фиксируются рентгеновские линии идентичные фазам:  $\text{ZnSiO}_3$ ,  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\delta\text{-Zn}(\text{OH})_2\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\beta\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$  (возможное присутствие),  $\gamma\text{-Zn}(\text{OH})_2$  (следы);  $\text{ZnNa}_2\text{SiO}_4\cdot m\text{H}_2\text{O}$  (возможное присутствие);  $\text{ZnO}$  (следы)).

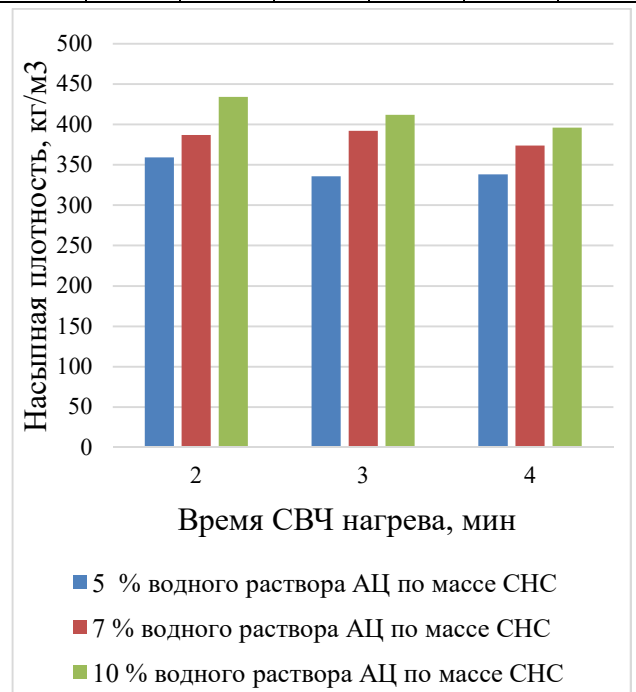
Из представленных экспериментальных данных также видно, что наиболее рациональным является вспучивание сырцовых гранул на основе СНС, модифицированного цинкосодержащим раствором в количестве 7 %, в течение 3-4 минут при мощности СВЧ излучения 750-850 Вт. При таких условиях достигаются следующие показатели основных параметров гранулята:  $\rho_n=370-405\text{ кг/м}^3$ ,  $R_{сж}=2,34-2,58$ ,  $K_p=0,88-0,94$ . Кроме этого выявлено, что с увеличением содержания модификатора в композициях линейно возрастает насыпная плотность, и, как следствие, прочность гранулированного материала.

Таблица 4.3 – Основные физико-механические свойства гранул на основе модифицированного связующего в зависимости от параметров СВЧ нагрева

№	Наименование параметров	Числовые показатели основных физико-механических параметров										
		Время СВЧ нагрева										
		2			3			4				
		Мощность 750 Вт										
		Содержание модификатора по массе СНС, %										
		5	7	10	5	7	10	5	7	10		
1	Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	360	394	425	375	405	454	345	388	410		
	Прочность, МПа	2,18	2,44	2,74	2,27	2,58	2,94	2,04	2,37	2,54		
	Коэффициент размягчения	0,54	0,77	0,69	0,74	0,88	0,82	0,81	0,92	0,86		
	Наименование параметров	Мощность 850 Вт										
		Содержание модификатора по массе связующего, %										
		2	Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	359	387	434	336	392	412	338	374	396
			Прочность, МПа	2,13	2,47	2,78	2,07	2,41	2,61	2,02	2,34	2,48
			Коэффициент размягчения	0,68	0,82	0,77	0,76	0,9	0,84	0,79	0,94	0,87



а)



б)

Рисунок 4.7– Насыпная плотность гранул в зависимости от длительности нагрева при мощности СВЧ: а) 750 Вт; б) 850 Вт

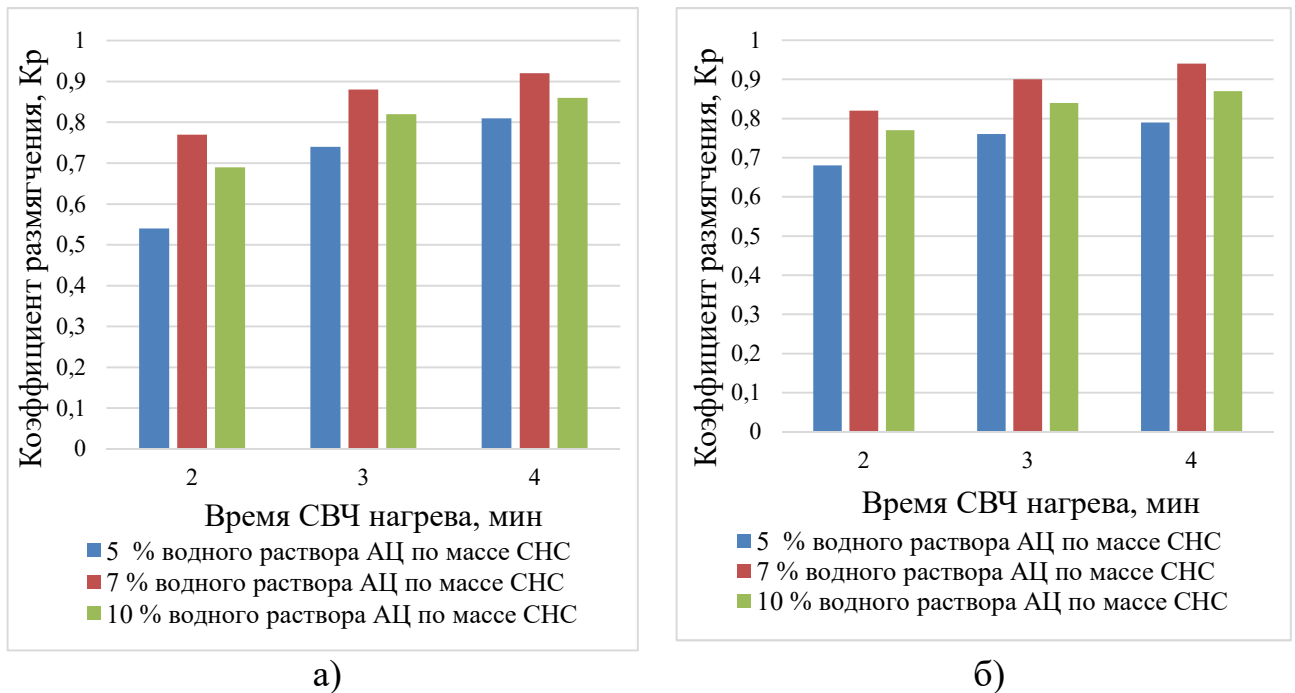


Рисунок 4.8 – Водостойкость гранул в зависимости от длительности нагрева при мощности СВЧ: а) 750 Вт; б) 850 Вт

Формирование более плотной структуры у пористых гранул с повышением содержания модификатора по массе СНС (рисунок 4.7.) может быть обусловлено следующим. Кремниевая кислота, которая дополнительно выделяется в результате взаимодействия СНС и цинкосодержащего раствора, содержит в своем составе силанольные группы ( $\equiv\text{Si-OH}$ ), способные вступать в реакции поликонденсации с образованием силоксановых связей ( $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ ), в результате чего образуются кремниевые кислоты с различной степенью полимеризации. По-видимому, в результате повышения степени полимеризации значительно увеличивается вязкость модифицированной силикатной системы в момент наиболее интенсивного выделения паров при СВЧ-нагреве, т.е. снижаются пиропластические свойства и как следствие вспучиваемость гидрогеля.

Следует отметить, что по этой причине ограничено применение модифицирующих добавок, вызывающих кислотную поликонденсацию (соли цинка, алюминия и др.), в получении особо легких силикатнатриевых ТИМ. Для обеспечения повышения теплотехнических характеристик пористых гранул предлагается научно-техническое решение, обоснование которого приведено ниже (п.4.3).

### 4.3. Разработка комплексной модифицирующей цинкосодержащей добавки

В настоящее время стремятся использовать комплексные добавки (включающие в свой состав несколько компонентов) или модифицирующие комплексы (составляющие которых вводятся в вяжущую матрицу по отдельности), которые сочетали бы достоинства индивидуальных добавок и по возможности либо усиливали действие друг друга, либо сводили на нет их негативные свойства. Механизм действия комплексов можно уяснить в общих чертах, если известно влияние отдельных добавок. Однако при этом необходимо учитывать особенности их воздействия друг на друга, чтобы исключить побочные нежелательные явления и добиться многофункционального воздействия.

Теоретически снизить насыпную плотность и соответственно теплопроводность пористых гранул можно за счет уменьшения содержания наполнителя в композиции, а также увеличении степени ее поризации. Соответственно снижения степени наполнения можно добиться за счет введения веществ-коагулянтов, повышающих вязкость СНС, увеличить степень поризации возможно за счет применения порообразующих веществ.

Учитывая все вышесказанное и эффективный способ введения цинковой соли в виде водных растворов в силикатнатриевую систему, в качестве растворителей рассматривались спирты из ряда одно- и многоатомных, которые могут оказывать влияние на вязко-пластичные свойства СНС, а также одновременно являться порообразующим агентом в системе связующего.

В таблице 4.4 представлены физические свойства используемых спиртовых растворителей. Результаты исследований показали, что одноатомные спирты (этиловый, изопропиловый) в большей степени способствуют увеличению вязкости силикатного раствора, что приводит к значительному повышению соотношения вяжущее/наполнитель (В/Н), чем двухатомный спирт - диэтиленгликоль и многоатомный спирт – глицерин (рисунок 4.9). При этом нельзя не отметить, что коагулирующая способность спиртов усиливается с уменьшением

значения поверхностного натяжения  $\sigma$ , диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ , дипольного момента спирта  $\delta$ .

Таблица 4.4 - Физические константы растворителей

Наименование растворителя	Плотность (кг/м <sup>3</sup> )	Молекулярная масса (г/моль)	Поверхностно е натяжение, $\sigma \cdot 10^3$ Н/м (при t)	Диэлектричес кая константа	Дипольный момент, $\delta \cdot 10^{-30}$ Кл·м
Этиловый спирт (одноатомный)	789,3	46,069	22,03 (20 °С)	24,3	1,68
Изопропиловый спирт (вторичный одноатомный)	785,1	60,09	21,7 (18 °С)	18,62	1,66
Диэтиленгликоль (двухатомный спирт)	1118	106,12	48,5 (25 °С)	32,6	2,69
Глицерин (трехатомный)	1261	92,1	59,4 (20 °С)	42,5	2,8

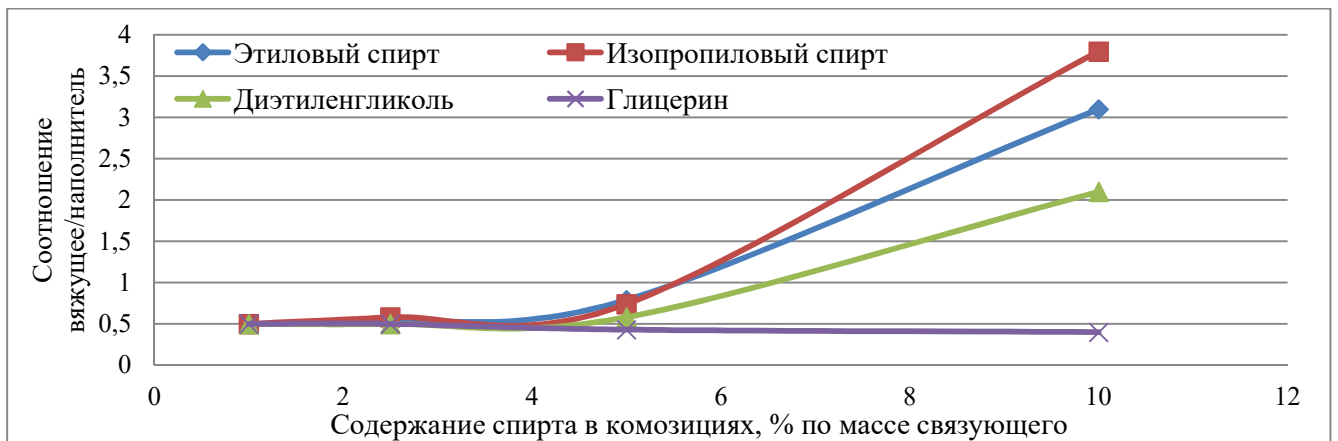


Рисунок 4.9 - Изменение степени наполнения силикатнатриевых композиций от количественного содержания спирта, % по массе СНС

Этиловый спирт является вторым после воды растворителем для цинковой соли (4,38-5,82 г/100 г растворителя), что в первую очередь предопределяет его использование в качестве растворителя. Поскольку растворимость ацетата цинка в этаноле несколько ниже, чем в воде, с целью достижения наибольшей концентрации вещества в растворе в процессе исследования применялся 20 % водно-спиртовой раствор, который соответственно позволял растворить до 25 г цинковой соли на 100 г растворителя. Таким образом, модифицирующая добавка представляет собой комплекс, состоящий из термически нестабильной цинковой соли и органического спиртового растворителя (этилового спирта).



Эффективность использования добавки оценивались посредством сравнения значений насыпной плотности, теплопроводности, прочности, водостойкости и водопоглощения пористых гранул с контрольными не модифицированными образцами. Добавку получали следующим образом – 25 г дигидрата АЦ растворяли в 100 г 20 % водно-спиртового раствора при комнатной температуре. В составах использовался тонкодисперсный наполнитель из опоки, ускоритель твердения – кремнефтористый натрий. Вспучивание сырцовых гранул осуществлялась в условиях СВЧ нагрева при мощности СВЧ излучения 850 Вт в течение 3 минут.

Результаты исследования приведены в таблице 4.5. Как и предполагалось, с увеличением содержания модифицирующего цинкосодержащего раствора по массе СНС до максимально возможного предела, наблюдается снижение расхода наполнителя в композициях (рисунок 4.10). Учитывая это, в таблице 4.5 представлены составы с наиболее рациональным наполнением по основным физико-механическим параметрам гранул. В процессе исследования в составах также варьировалось содержание ускорителя твердения – кремнефтористого натрия, рациональное количество которого определялось исходя из минимальных показателей насыпной плотности и водопоглощения пористых гранул, полученных без стадии предварительной сушки.

Таблица 4.5 - Показатели основных параметров модифицированных пористых гранул

Наименование параметров	Значения в зависимости от содержания модификатора, % по массе СНС						*выраженная коагуляция СНС; **образцы не формируются
	0	5	7	10	12	15	
Плотность (насыпная), кг/м <sup>3</sup>	350	280	230	200	180	-	
Коэфф. теплопроводности, Вт/(м·°С)	0,082	0,063	0,054	0,052	0,051	-	
Прочность R <sub>сж</sub> в цилиндре, МПа	2,29	2,04	1,56	1,3	1,1	-	
Коэффициент размягчения	0,71	0,79	0,83	0,87	0,82	-	
Водопоглощение по массе, %	13,6	14,8	16,6	18	26,4	-	
Жизнеспособность смеси, мин	70	38	22	16	9	-	
Рациональное содержание опоки, % по массе СНС	85	65	55	35	20*	**	
Рациональное содержание отвердителя, % по массе СНС	10	7	7	5	5		

Таким образом, экспериментально установлено, что с увеличением содержания модифицирующего раствора значительно снижается наполнение СНК тонкодисперсной опоккой, что в первую очередь обеспечивает уменьшение насыпной плотности гранул (рисунок 4.10). Уменьшается величина коэффициента теплопроводности, в том числе и за счет дополнительной поризации гидрогеля в результате испарения спирта из интермицеллярной жидкости в процессе нагрева.

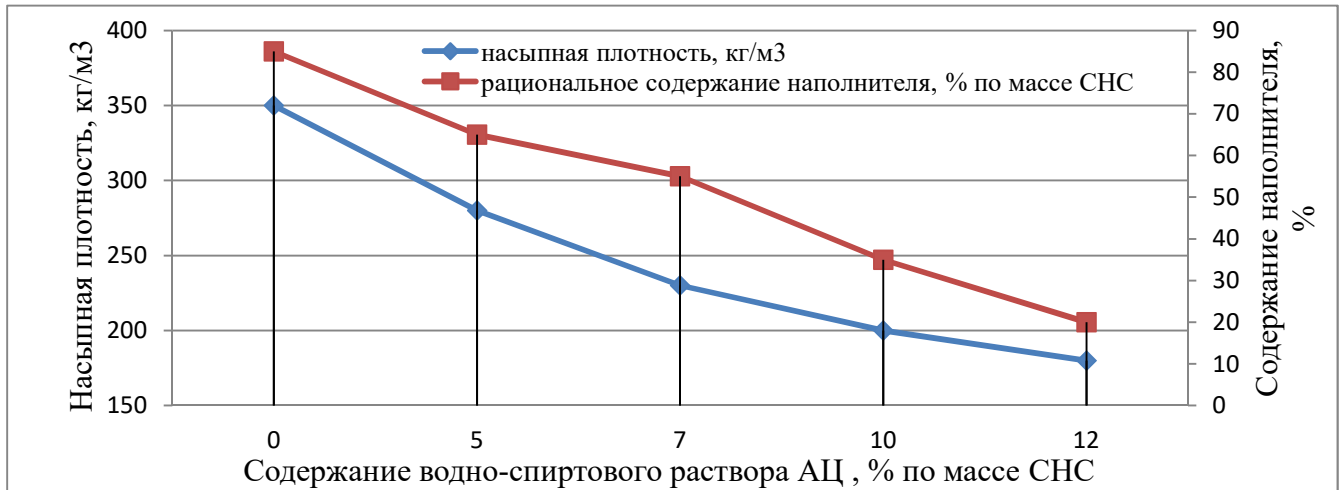


Рисунок 4.10 - Изменение степени наполнения СНК и насыпной плотности гранул от содержания водно-спиртового раствора АЦ, % по массе СНС

Водно-спиртовой цинкосодержащий раствор при рациональном содержании в композициях (7-10 % по массе СНС) обеспечивает повышение водостойкости пористых гранул на 20 % относительно контрольного состава (рисунок 4.11). При таком содержании модификатора в составах гранулированный материал обладает следующими свойствами  $\rho_n=200-230$  кг/м<sup>3</sup>,  $\lambda=0,052-0,054$  Вт/(м·°С),  $R_{сж}=1,3-1,56$  МПа,  $W=16,6-18$  %,  $K_p=0,83-0,87$ . При введении модификатора более 12 % наблюдается выраженная коагуляция СНС, что приводит к нарушению целостности композиции.

Следует отметить, что в процессе исследования, положительный эффект, проявляющийся в комплексном повышении теплотехнических характеристик и водостойкости гранул, выявлен именно при модификации СНС в виде водно-спиртового раствора ацетата цинка. При введении в композицию модифицирующих компонентов (этилового спирта и водного раствора ацетата цинка) по отдельности происходит формирование крупнопористой структуры в

объеме вспученной гранулы, что соответственно приводит к снижению прочности и повышению водопоглощения по массе.

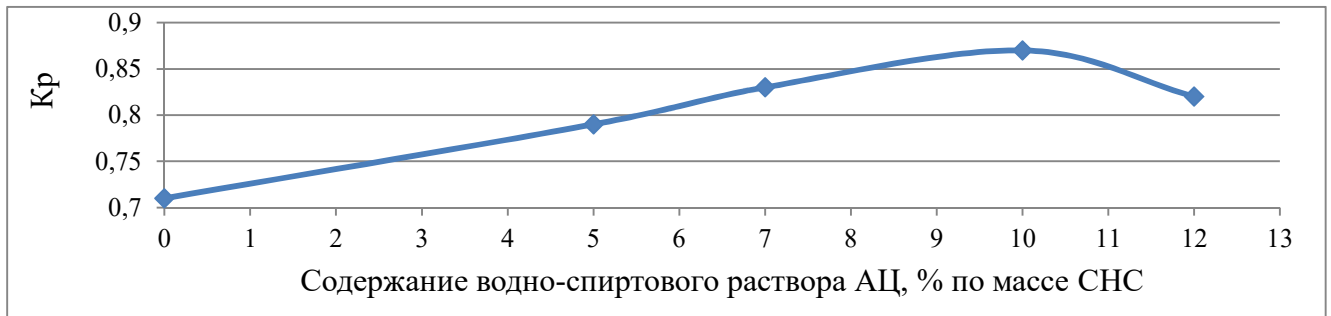


Рисунок 4.11 – Водостойкость гранул в зависимости от содержания водно-спиртового раствора АЦ, % по массе СНС

Данные РФА показывают, что силикатнатриевая система, модифицированная водно-спиртовым раствором АЦ, полностью находится в аморфном состоянии (рисунок 4.12). Следовательно, можно сделать вывод, что соединения вида  $Zn_2SiO_4 \cdot H_2O$ ,  $ZnSiO_3$  и т.п. находятся в аморфном состоянии. Отсутствие кристаллической фазы водорастворимого ацетата натрия может быть связано с прохождением следующих процессов. Вероятнее всего, в модифицирующем растворе в результате взаимодействия уксусной кислоты и этилового спирта образуется соответствующий эфир, который, не гидролизуясь в системе СНС до уксусной кислоты и соответственно в процессе СВЧ нагрева подвергается испарению.

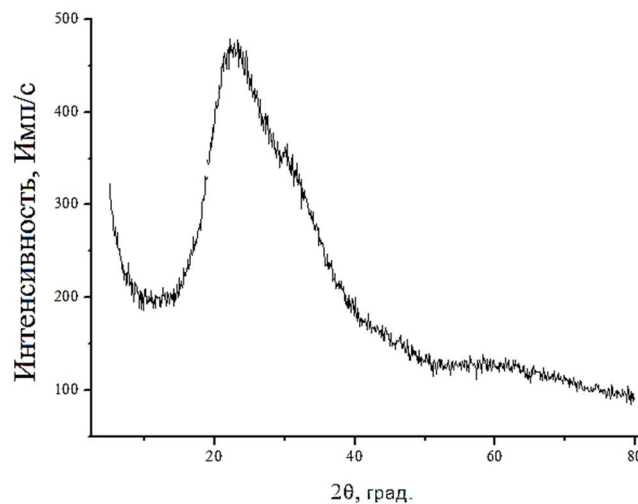


Рисунок 4.12 - Дифрактограмма образца на основе СНС, модифицированного водно-спиртовым раствором АЦ

Следует отметить, что на дифрактограмме модифицированного образца с кремнефтористым натрием также фиксируется большое количество аморфной фазы, однако присутствуют рефлексы характерные для фаз NaF и NaSiF<sub>6</sub>, следы ZnO.

Таким образом, показано, что путем совершенствования процессов структурообразования за счет направленной модификации СНС водно-спиртовым раствором ацетата цинка, можно существенно улучшить теплотехнические характеристики гранулированного теплоизоляционного материала.

#### **4.4. Оптимизация состава модифицированной низко модульной силикатнатривой композиции**

Известно, что основным фактором, определяющим стоимость жидкого натриевого стекла, являются энергетические затраты при производстве щелочных растворов силикатов. В ряде работ экспериментально доказано, что СНС, полученные методом гидротермального синтеза силицитов пород (опок) в щелочных растворах, являются перспективной вяжущей основой для изготовления пористых гранулированных силикатнатриевых материалов. Данный способ характеризуется одностадийностью и относительно малой длительностью технологического процесса, относительно низкой температурой гидротермального синтеза ( $T=90-95\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), что в комплексе позволяет снизить энергетические, трудовые и соответственно материальные затраты на производство силикатнатриевых материалов.

Ранее, научным коллективом кафедры «Строительные материалы и технологии» СГТУ имени Гагарина Ю.А. показана возможность получения СНС на основе местных силицитов (опок) с силикатным модулем 1,21-1,46, плотностью 1550-1590 кг/м<sup>3</sup>, а также эффективность их применения в изготовлении ТИМ [4,61]. При этом установлено, что для получения СНС наиболее эффективно использовать силициты – опоки с содержанием SiO<sub>2</sub> более 80 %. Также обосновано

уменьшение времени гидротермального синтеза силицита до 30 мин, что приводит к образованию в силикатнатриевой системе аморфного алюмосиликатного осадка, который можно представить в виде следующей формулы  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ . Аморфные частицы данного осадка являются своего рода центрами кристаллизации, а наличие свободной щелочи позволяет перейти малоактивному наполнителю в химически-активную добавку путем растворения аморфных слоев, находящихся на поверхности наполнителя, с образованием силикатных и алюмосиликатных новообразований, которые способствуют повышению строительно-эксплуатационных свойств теплоизоляционного материала. Кроме этого, показано, что присутствующие в вяжущей системе высокодисперсные продукты неполного гидролиза в ходе вспучивания силикатнатриевой системы, выполняют роль стабилизаторов ячеистой структуры.

На базе научно-технических разработок кафедры «Строительные материалы и технологии» СГТУ имени Гагарина Ю.А. и на основании проведения расчетно-экспериментальных исследований определены технологические параметры получения низко модульного СНС (таблица 4.6) гидротермальным синтезом силицитовой породы – опоки (карьера с. Поливновка Саратовской обл.) в щелочном растворе. Химический состав силицита представлен в главе 2.

Таблица 4.6 – Характеристика и технологические параметры получения СНС на основе силицита

Характеристика СНС				
Силикатный модуль	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Адгезионная прочность, МПа	рН показатель	Масса сухого не растворившегося осадка, г/л
1,4	1580	1,42	12,1	229
Технологические параметры получения СНС				
Сухой концентрат NaOH / SiO <sub>2</sub>	Соотношение твердой и жидкой фазы	Температура синтеза, °С	Время синтеза, мин.	
1/3,4	Т:Ж=1:1,4	95	30	

Приготовление СНС производилось в аппарате-нагревателе с перемешивающим устройством и термометром для контроля температуры. В указанный аппарат заливалось расчетное количество воды с температурой от 30 °С до 40 °С. В воду дозировался сухой концентрат (смесь тонкомолотой опоки и

гидроксида натрия  $S_{\text{уд.сух.концентра}}=550-600 \text{ м}^2/\text{кг}$ ) и перемешивался до получения равномерной консистенции. Гидротермальная обработка осуществлялась при постоянном перемешивании в течение 30 мин. Перед использованием готовый продукт охлаждали до 20-25 °С.

По данным РФА в СНС присутствуют фазы кальцита, иллита, а также различные формы кристаллического кремнезема (рисунок 4.13).

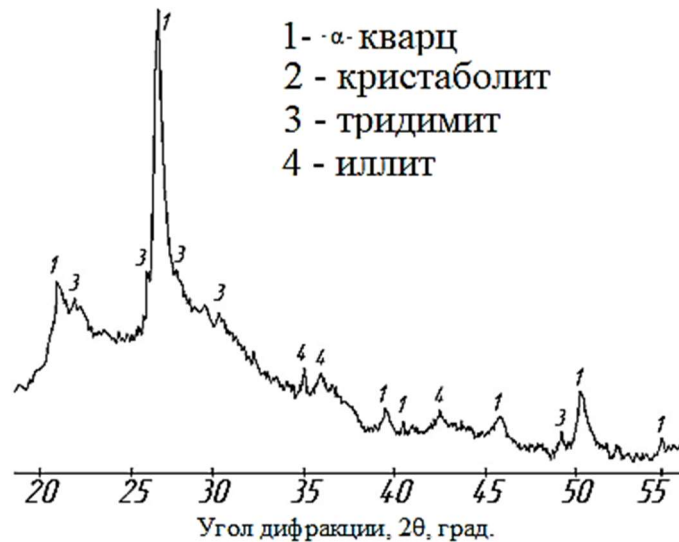


Рисунок 4.13 – Дифрактограмма СНС, получаемого на основе силицита

Предварительные экспериментальные исследования показали, что улучшение функциональных свойств пористых гранул на основе полученного СНС с КН и тонкомолотой опокой возможно достигнуть при модифицировании СНС 20 % водно-спиртовым раствором АЦ в пределах 7 – 10 % по массе СНС. При введении модификатора более 10 % наблюдается явная коагуляция СНС, вследствие чего невозможно формирование образцов. Установлено рациональное содержание кремнефтористого натрия - 5 % по массе СНС. С целью определения наиболее оптимального состава, обеспечивающего получение теплоизоляционных гранул с повышенными характеристиками, проведена серия экспериментов с применением методов математического планирования.

При планировании эксперимента в качестве факторов (переменных параметров, изменяемых в процессе испытаний) приняты: количество вводимого модификатора ( $X_1$ ) и расход наполнителя ( $X_2$ ). В качестве показателей откликов системы (параметров, которые оптимизируются) приняты такие свойства гранул

как прочность, насыпная плотность, теплопроводность, водостойкость, водопоглощение, биостойкость, жизнеспособность смеси.

В таблице 4.7 представлены уровни и интервал варьирования факторов. По плану эксперимента для каждого состава изготавливались образцы в виде гранул размером 10-20 мм (для определения вышеуказанных параметров гранул на каждом составе проводилось не менее 6 испытаний).

Таблица 4.7 – Уровни и интервал варьирования факторов

Уровни и интервал варьирования факторов	Факторы	
	Содержание модификатора по массе связующего, % (X <sub>1</sub> )	Содержание наполнителя по массе связующего, % (X <sub>2</sub> )
Нижний уровень	8	35
Основной уровень	9	45
Верхний уровень	10	55
Интервал	1	10

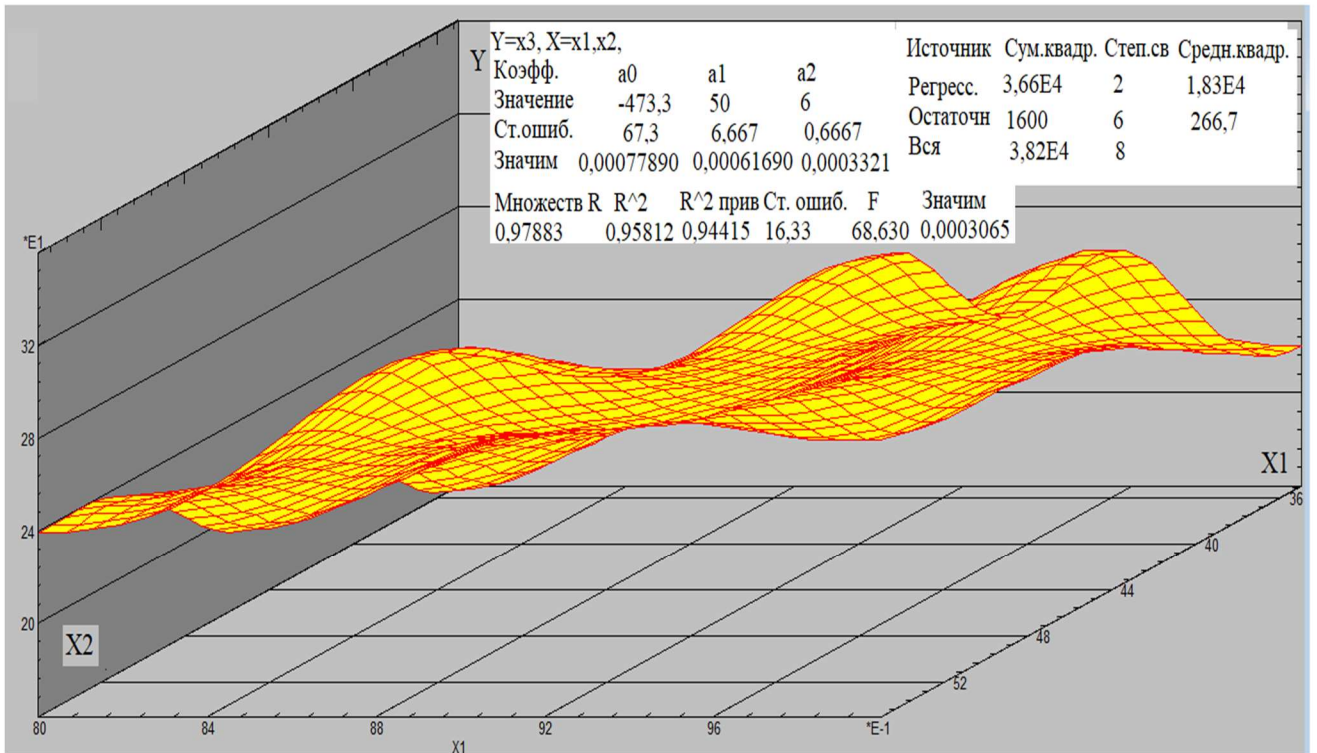
Приготовление композиций на основе модифицированного СНС осуществлялось следующим образом. Связующее смешивалось последовательно с КН и модификатором в течение 2 мин при скорости перемешивания 600 об/мин, в результате чего образовывалась гомогенная вязко-пластичная смесь, которая затем смешивалась с наполнителем – тонкомолотой опокой. Жизнеспособность СНК определяли с помощью прибора Вика. Вспучивание сырцовых гранул осуществлялась в условиях СВЧ нагрева при мощности 850 Вт в течение 3 минут. Испытания образцов проводилось в соответствии с ГОСТ 9758-2012. Также проведена оценка биологической стойкости пористых гранул по отношению к действию плесневых грибов. Виды грибов, используемые при проведении испытаний: *Aspergillus ochraceus* и *Penicillium verrucosum* var. *Cycloporium*.

Обработка экспериментальных данных проводилась с помощью пакета STADI A 8.0. План и результаты эксперимента представлены в таблице 4.8. Результаты обработки экспериментальных исследований (значения коэффициентов модели со стандартными ошибками, статистические характеристики и оценка адекватности модели, многомерные графики данных) представлены на рисунках 4.14-4.15.

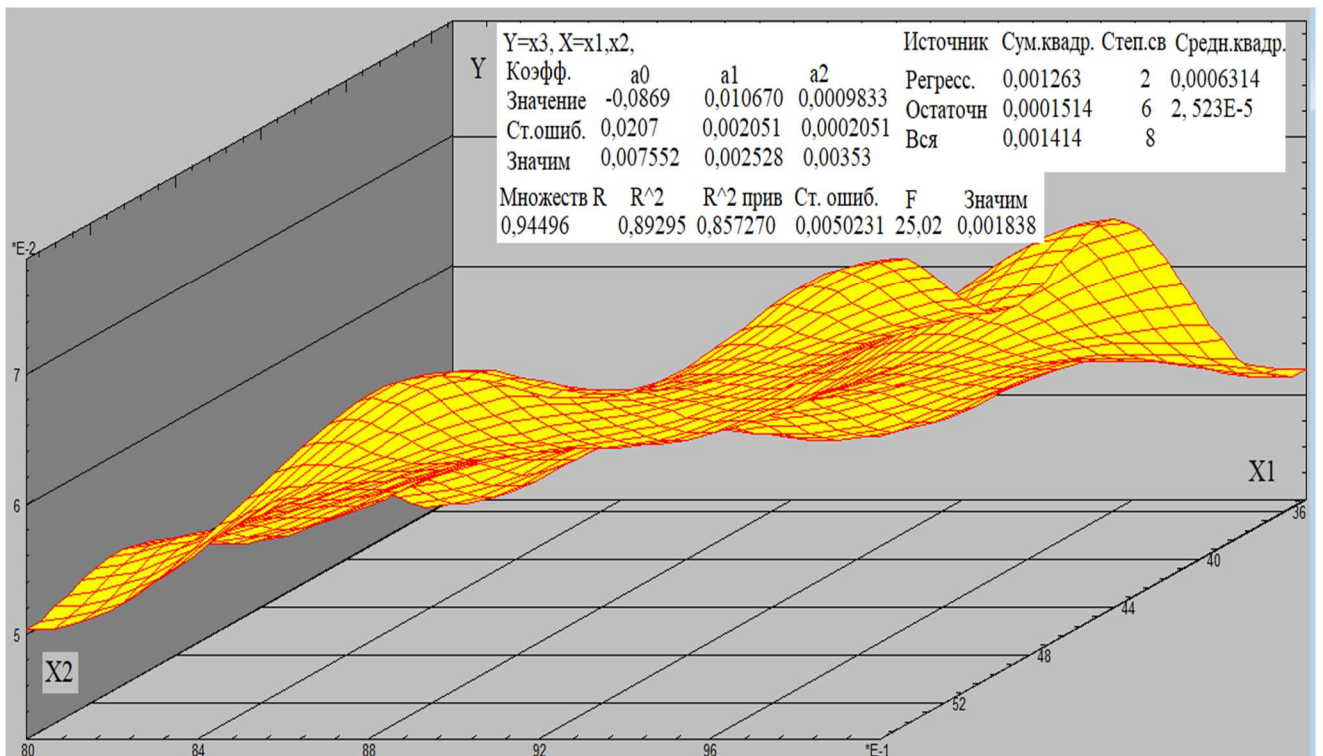
Таблица 4.8 - План и результаты эксперимента

№ п/ п	Факторы				Результаты эксперимента								
	Натуральные значения		Кодированные значения		Жизнеспособность композиций, мин	Насыпная плотность, кг\м <sup>3</sup>	Кэф. теплопроводности, Вт/(м·°С)	Предел прочности при сжатии в цилиндре, МПа	Коэффициент размягчения (K <sub>p</sub> )	Водопоглощение	Характеристика в соответствии с ГОСТ 9049-91	Оценка биостойкости	
												Оценка интенсивности развития грибов, баллы	
											Метод 1	Метод 3	
1	8	35	-1	-1	28	160	0,042	0,6	0,81	30,4	негрибостойкий	3	4
2	8	45	-1	0	24	190	0,048	0,8	0,82	26,4	негрибостойкий	2	3
3	8	55	-1	+1	22	240	0,05	1,05	0,82	22	негрибостойкий	2	3
4	9	35	0	-1	26	180	0,047	0,9	0,86	26,2	грибостойкий	1	3
5	9	45	0	0	22	240	0,056	1,5	0,89	16	грибостойкий	1	3
6	9	55	0	+1	18	320	0,071	1,9	0,91	12	грибостойкий	1	2
7	10	35	+1	-1	16	220	0,052	1,38	0,92	18	грибостойкий	1	3
8	10	45	+1	0	14	310	0,073	1,75	0,94	12	грибостойкий	1	2
9	10	55	+1	+1	10	360	0,079	2,1	0,96	8	грибостойкий	1	2



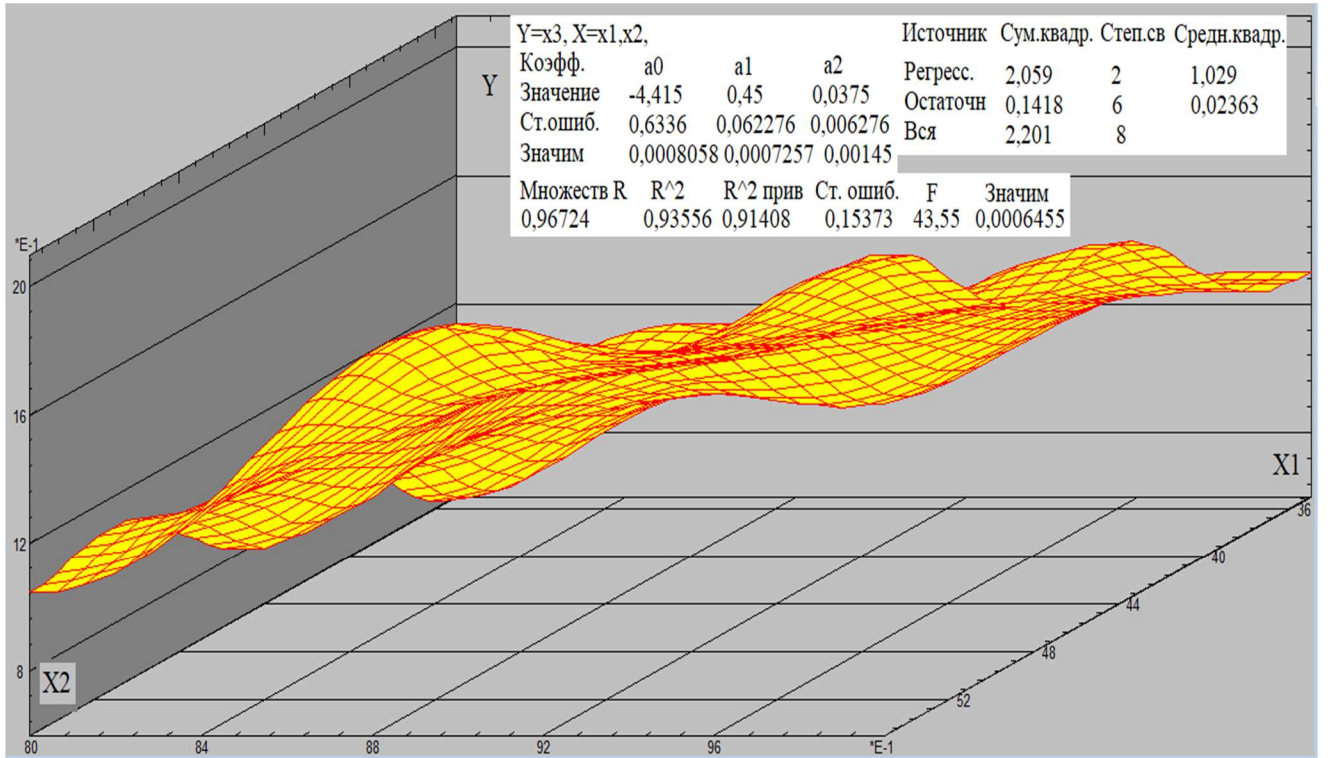


а) Гипотеза 1: "Регрессионная модель адекватна экспериментальным данным"

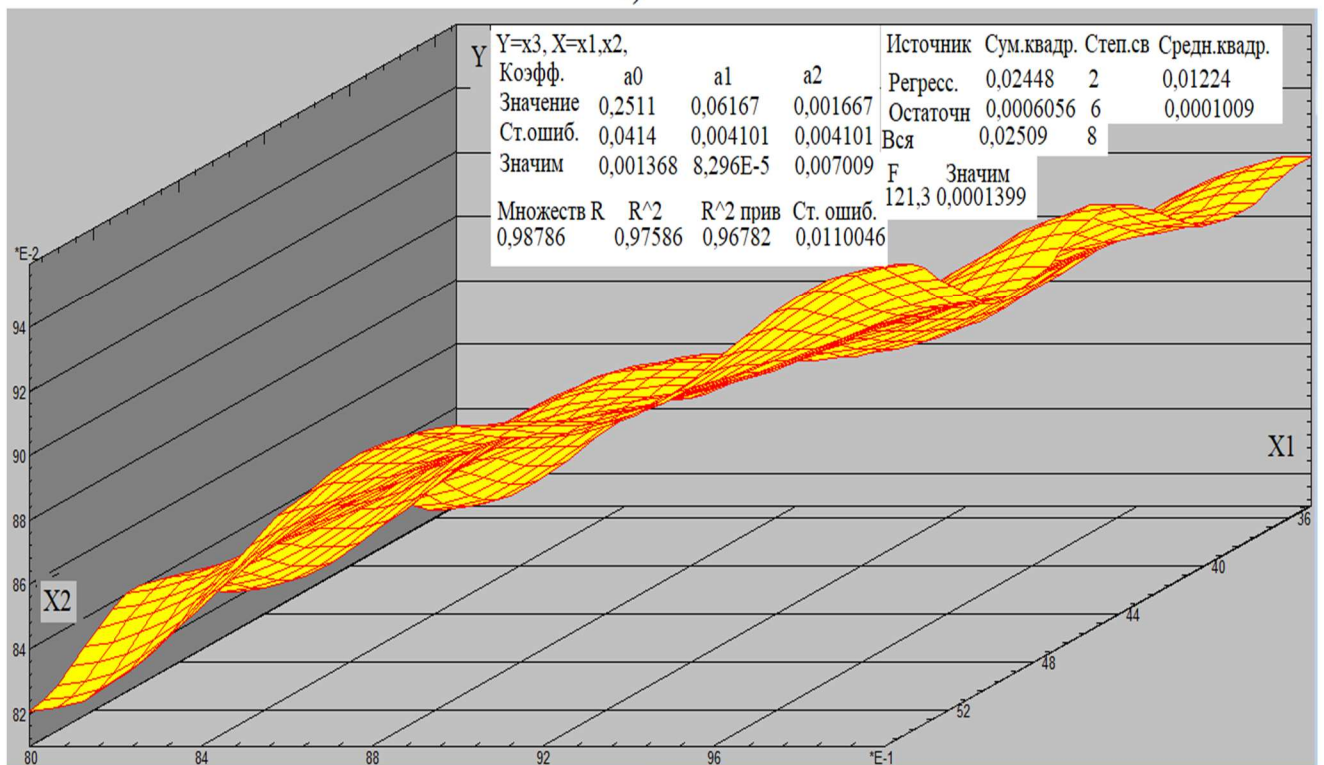


б) Гипотеза 1: "Регрессионная модель адекватна экспериментальным данным"

Рисунок 4.14 – Результаты обработки экспериментальных данных изменения свойств гранул (Y) в зависимости от содержания модификатора (X1) и наполнителя (X2) в композиции (% по массе СНС) с помощью пакета STADIA 8.0: а) насыпной плотности; б) теплопроводности



а) Гипотеза 1: "Регрессионная модель адекватна экспериментальным данным"



б) Гипотеза 1: "Регрессионная модель адекватна экспериментальным данным"

Рисунок 4.15 – Результаты обработки экспериментальных данных изменения свойств гранул (Y) в зависимости от содержания модификатора (X1) и наполнителя (X2) в композиции (% по массе СНС) с помощью пакета STADIA 8.0: а) прочности; б) водостойкости

Анализируя полученные результаты можно прийти к выводу, что оба фактора (содержание модификатора и наполнителя в композициях) оказывают равноценное влияние на формирование свойств пористых гранул. Максимум значения  $K_p$  фиксируется при содержании модификатора в количестве 10 % при 55 % содержании тонкомолотой опоки в композиции по массе СНС. Наиболее рациональной является модификация низко модульного СНС 20 % водно-спиртовым раствором АЦ в количестве 9,8 % при 38 % содержании тонкомолотой опоки в композиции по массе СНС. При таком содержании модификатора и наполнителя жизнеспособность силикатнатриевых композиций составляет 14-18 мин (при  $T=20-30$  °С), а гранулированный материал (фракции 10-20 мм) обладает повышенными функциональными свойствами:  $\rho_n=220$  кг/м<sup>3</sup>;  $\lambda=0,052$  Вт/(м·°С),  $R_{сж}=1,3$  МПа,  $K_p=0,89$ ,  $W=18$  %, грибостойкостью [165]. Биостойкие свойства материала объясняются содержанием в композиции цинкосодержащих соединений. Для увеличения индукционного периода твердения композиций до 30 мин рекомендовано использовать сульфанол в количестве 0,15 % по массе СНС.

В целом, на основании проведенных исследований можно сделать следующий вывод. Установленные закономерности модифицирования справедливы, как для силикатнатриевой системы на основе товарного жидкого натриевого стекла, так и для системы на основе низко модульного СНС, полученного гидротермальным синтезом силицита. Однако, водостойкость гранулированного материала на основе модифицированной низко модульной силикатнатриевой композиции ( $K_p=0,89-0,92$ ) несколько выше, чем у гранулята на основе товарного натриевого жидкого стекла ( $K_p=0,81-0,87$ ). Это может быть обусловлено наличием в составе низко модульного СНС осадка, который включает различного рода силикатные и алюмосиликатные новообразования.

## ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ

1. Показана возможность получения вспученного гранулированного ТИМ на основе СНС модифицированного растворами ацетата цинка. Установлены закономерности формирования структуры и свойств пористого гранулированного материала на основе модифицированных силикатнатриевых композиций.

2. Обоснован выбор компонентов сырьевой смеси для получения пористых гранул. Исследована водостойкость пористых гранул на основе модифицированных композиций в зависимости от температуры вспучивания. Экспериментально установлено, что наиболее рационально (по критерию водостойкости) вспучивать сырцовые гранулы при  $T=450$  °С.

3. Установлены закономерности влияния тонкодисперсного наполнителя из опоки и отвердителя – кремнефтористого натрия на формирование структуры и свойств гранулированного материала. Показано положительное влияние тонкодисперсной опоки на водостойкость пористых гранул. Выявлено, что содержание ускорителя твердения – кремнефтористого натрия в модифицированных составах, в пределах 5-7 % по массе СНС, позволяет исключить из процесса получения вспученного гранулированного материала стадию предварительной сушки сырцовых гранул.

4. Показано, что параметры СВЧ нагрева (мощность СВЧ излучения и время обработки) дают возможность управления процессом вспучивания СНС и свойствами пористых гранул. С увеличением мощности нагрева СНС, быстрее происходит удаление воды и соответственно увеличение объема массива. Коэффициент вспучивания в зависимости от условий СВЧ нагрева колеблется в пределах значений 6,6-17,6, максимум  $K_v$  соответствует мощности СВЧ излучения 600-850 Вт в течение 3-4 минут обработки.

5. Получены качественно-количественные зависимости свойств вспученного гранулированного материала (прочности, водостойкости, теплотехнических характеристик) от вида цинкосодержащего раствора и его количественного содержания в композициях при СВЧ нагреве сырцовых гранул.

Установлено, что максимальные значения  $K_p=0,89-0,94$  соответствуют содержанию 24 % водного АЦ в количестве 7-10 % по массе СНС при мощности СВЧ излучения 750-850 Вт в течение 3-4 минут. Выявлено, что с увеличением содержания цинкосодержащего раствора в композициях линейно возрастает насыпная плотность пористых гранул.

6. Показано, что путем совершенствования процессов структурообразования за счет направленной модификации жидкого натриевого стекла водно-спиртовым раствором АЦ, можно существенно улучшить теплотехнические характеристики гранулированного материала. Теоретически обосновано и экспериментально подтверждается эффективность использования в качестве спиртовой составляющей этилового спирта. При рациональном содержании 20 % водно-спиртового раствора АЦ в составах (7-10 % по массе СНС) гранулированный теплоизоляционный материал обладает следующими свойствами  $\rho_n=200-230 \text{ кг/м}^3$ ,  $\lambda=0,052-0,054 \text{ Вт/м}\cdot^\circ\text{C}$ ,  $R_{сж}=1,3-1,56 \text{ МПа}$ ,  $W=16,6-18\%$ ,  $K_p=0,83-0,87$ .

7. Установленные закономерности модифицирования справедливы, как для силикатнатриевой системы на основе товарного жидкого натриевого стекла, так и для системы на основе низко модульного СНС, полученного методом гидротермального синтеза силицита (опоки) в щелочном растворе. С помощью метода РФА выявлено, что труднорастворимые силикаты и гидросиликаты цинка в силикатнатриевых системах, модифицированных 20 % водно-спиртовым раствором АЦ, находятся в аморфном состоянии.

8. Проведена оптимизация модифицированного состава на основе низко модульного СНС. Жизнеспособность силикатнатриевых композиций составляет 14-18 минут. Выявлено, что водостойкость гранулированного материала на основе модифицированной низко модульной силикатнатриевой композиции ( $K_p=0,89-0,92$ ) несколько выше, чем у гранулята на основе товарного натриевого жидкого стекла ( $K_p=0,81-0,87$ ). Установлено, что гранулированный ТИМ обладает грибостойкостью, которая обусловлена содержанием в модифицированной композиции цинкосодержащих соединений.

## **ГЛАВА 5. СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СОСТАВОВ ПОЛИМЕРСИЛИКАТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ**

Полимерсиликатные композиционные материалы, устойчивые к воздействию разбавленных и концентрированных кислот, менее устойчивы при длительном воздействии воды, а также способны подвергаться биологической коррозии, что в совокупности приводит к снижению эксплуатационных характеристик конструктивных элементов. Таким образом, совершенствование составов полимерсиликатных смесей с целью повышения эксплуатационных характеристик и долговечности композитов на их основе является весьма актуальной задачей.

Результаты проведенных исследований, которые показывают возможность получения строительных силикатнатриевых композитов с улучшенными показателями водостойкости по технологии низкотемпературного отверждения, свидетельствуют о целесообразности использования жидкого натриевого стекла, модифицированного водными растворами ацетата цинка, в качестве вяжущей основы для полимерсиликатных материалов.

### **5.1. Обоснование выбора компонентов и исследование свойств полимерсиликатных композитов на основе модифицированного силикатнатриевого связующего**

Полимерсиликатные композиции, как правило, представляют собой смесь связующего – товарного жидкого натриевого стекла, отвердителя – кремнефтористого натрия, полимерной добавки, полидисперсных наполнителей и заполнителей.

В составах, в качестве полимерной добавки, рассматривался полистирол в виде раствора в органическом растворителе. Полистирол обладает универсальной химической стойкостью (стойк к воде, кислотам и щелочам) [166], которая

объясняется насыщенностью углеродной цепи и присутствием фенильных групп. Полистирол на начальных этапах структурообразования воспринимает напряжения, возникающие при сжатии кремниевой кислоты, тем самым уменьшая дефектность структуры, повышая плотность композита. На следующем этапе структурообразования происходит процесс удаления органического растворителя с образованием пространственной сетки полистирола, с эффектом макромолекулярного армирования, что в результате приводит к значительному повышению прочностных характеристик в пределах 100-130 %. Введенный в силикатную смесь полистирол гидрофобизирует структуру композита, коагулирует поры и препятствует выщелачиванию растворимых соединений. Показатели химической стойкости и водостойкости полимерсиликатных композитов с оптимальным содержанием полистирола превышают контрольные составы соответственно на 18 % и 24 % [167]. В качестве полистирольной добавки возможно использование непосредственно полистирола (ПС) и (или) сополимера стирола с каучуком (ударопрочный полистирол (УПС)), а также использование некондиционного ПС и (или) УПС.

Полистирол вводился в композицию в виде раствора в неполярных органических растворителях, показатель диэлектрической проницаемости которых находится в пределах значений  $\epsilon=2,1-2,7$  (таблица 5.1).

Таблица 5.1 – Значения диэлектрической проницаемости растворителей

Наименование растворителя	Диэлектрическая проницаемость растворителя, $\epsilon$	Оптимальная концентрация раствора полистирола, %
Сольвент	2,15	20
Декагидронафталин	2,18	22
Толуол	2,37	26
Изопропилбензол	2,38	28
Ксилол	2,56	30

При использовании указанных растворителей достигается необходимая концентрация раствора полистирола в пределах 20-30 %. При использовании растворителей с показателем диэлектрической проницаемости, выходящим за указанные пределы значений, ухудшается растворимость полистирола, показатель



диэлектрической проницаемости которого находится в пределах значений  $\epsilon=2,4-2,7$  (в зависимости от его вида – ПС или УПС), вследствие чего не достигается необходимая концентрация полистирола в растворе. В связи с чем, при использовании в качестве растворителя сольвента ( $\epsilon=2,15$ ) оптимальным является 20% раствор полистирола, при использовании декагидронафталина ( $\epsilon=2,18$ ) оптимальным является 22 % раствор полистирола, при использовании толуола ( $\epsilon=2,37$ ) оптимальным является 26 % раствор полистирола, при использовании изопропилбензола ( $\epsilon=2,38$ ) оптимальным является 28 % раствор полистирола, при использовании ксилола ( $\epsilon=2,56$ ) оптимальным является 30 % раствор полистирола.

Кроме этого в составах применялся кварцевый полидисперсный наполнитель. Для обеспечения гомогенности смеси, повышения ее подвижности и жизнеспособности в композицию вводилось поверхностно-активное вещество – ОП-7 в виде 10 % раствора.

Микроструктура полимерсиликатных композитов образуется при совмещении вяжущего с модифицирующими добавками и отвердителем, мезоструктура – при совмещении модифицированной системы с тонкодисперсными наполнителями. Свойства указанных структурных уровней определяются процессами, протекающими на границе раздела фаз, вязкостью связующего, активностью и дисперсностью наполнителя, степенью заполнения, природой модификаторов, наличием ПАВ и т.д. Макроструктура образуется при совмещении связующего и заполнителей, свойства которой в значительной мере определяются степенью заполнения. Следовательно, оптимизация структуры полимерсиликатных композиционных материалов сводится к оптимизации модифицированной силикатнатриевой матрицы и полифракционной смеси наполнителей, заполнителей с последующим их совмещением с целью получения композита с наиболее рациональными характеристиками.

На базе научно-технических разработок кафедры «Строительные материалы и технологии» СГТУ имени Гагарина Ю.А. и на основании проведения расчетно-экспериментальных исследований определен наиболее рациональный состав полимерсиликатной композиции на основе жидкого натриевого стекла с добавкой



полистирола. Критериями рациональности являлись: условия наименьшего расхода жидкого натриевого стекла, удобоукладываемость, повышенные показатели плотности, прочности и химической стойкости. Физико-механические параметры полимерсиликатных композитов определялись путем испытания стандартных образцов-балочек размером 40×40×160 мм в соответствии с ГОСТ 25881-83, ГОСТ 12730.1-78, ГОСТ 10180-2011. Образцы на основе полимерсиликатных композиций экспонировались в водопроводной воде и 10 % серной кислоте в течение 270 суток при  $T=18-22$  °С. Критериями водостойкости и химической стойкости композитов являлись соответственно коэффициент размягчения ( $K_p$ ) и коэффициент химической стойкости ( $K_{xc}$ ).

С целью ускорения процессов твердения образцы после суточной выдержки, подвергались тепловой обработке при температуре 80 °С. Рациональный состав и показатели физико-механических параметров образцов приведены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Рациональный состав полимерсиликатной композиции и показатели физико-механических параметров

<b>Наименование компонентов</b>	<b>Содержание компонентов в составе (масс, %)</b>
Жидкое стекло	15
Кремнефтористый натрий	1,5
20-30 % раствор полистирола (в % от массы жидкого стекла)	4,6
Кварцевый наполнитель	23,5
10 % раствор ОП-7 (в % от массы жидкого стекла)	0,025
Кварцевый песок	ост.
<b>Физико-механические параметры</b>	<b>Числовые показатели физико-механических параметров</b>
Жизнеспособность композиции, мин	60
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	2230
Прочность $R_{сж}$ , МПа	86,2
Прочность $R_{изг}$ , МПа	20,4
Химическая стойкость ( $K_{xc}$ )	0,87
Водостойкость ( $K_p$ )	0,75

Из представленных экспериментальных данных видно, что образцы на основе полимерсиликатной композиции с добавкой полистирола обладают относительно высокими показателями прочности и химической стойкости, однако

при этом отмечается относительно не высокая водостойкость  $K_p=0,75$ . С целью повышения водостойкости в полимерсиликатную смесь вводился ацетат цинка в виде 20-28 % водных растворов. Приготовление полимерсиликатных композиций осуществлялось следующим образом. В первую очередь смешивались жидкое натриевое стекло и водный раствор уксуснокислого цинка, концентрация которого находится в пределах 28 %, в результате чего образовывалась гомогенная вязко-пластичная смесь, которая затем смешивалась с раствором полистирола. После чего полученная эмульсия смешивалась последовательно с предварительно подготовленной сухой смесью кремнефтористого натрия и минеральных компонентов. Увеличение концентрации раствора уксуснокислого цинка более 28 % является не целесообразным, в связи с необходимостью принимать дополнительные меры по увеличению растворимости 2-водного уксуснокислого цинка в воде, которые в свою очередь сопровождаются энергетическими и материальными затратами.

Результаты экспериментального исследования показали [178], что при введении добавки в пределах 0,36-1,57 % по массе, жизнеспособность композиции при  $T=20$  °C находится в пределах 40–65 мин. Снижение показателей прочности и плотности композитов, при введении модификатора в композицию более 1,6 % по массе, является результатом потери связности композиции, вызванной структурными нарушениями силикатнатриевого связующего. Экспериментально установлено, что введение ацетат цинка в полимерсиликатную композицию в пределах 0,43-1,1 % по массе (в пересчете на основное вещество) способствует повышению водостойкости на 15-20 % за счет синтеза водонерастворимых соединений. При этом процесс коррозии в 10 % серной кислоте в полимерсиликатной системе не вызывает значительного снижения ( $K_{xc}=0,82-0,87$ ) относительно контрольного образца ( $K_{xc}=0,87$ ).

По данным РФА в композициях на основе жидкого стекла с полистиролом, снижается кристалличность системы и ее можно считать аморфной. Однако наличие отдельных кристаллических рефлексов рентгеновского спектра

свидетельствует о присутствии в системе фаз  $Zn_2SiO_4 \cdot H_2O$  (D,А 16,69;19,37;28,37;29,93) и  $\gamma-Zn(OH)_2$  (D,А 22,89;23,67;35,48;38,5;44,73;50,14).

Анализ работ ряда научных коллективов показывает, что биологическому разрушению подвергается большинство строительных материалов (бетонных каменных, металлических и т.д.), в том числе силикатнатриевые композиты, что приводит к снижению эксплуатационных характеристик [168-173].

По известным данным микробиологический фактор воздействия характерен для ряда промышленных предприятий (пищевой, рыбной, мясомолочной, кожевенной, сельхозперерабатывающей, нефтедобывающей др.). Биоповреждения в материалах и конструкциях, как правило, обусловлены воздействием продуктов метаболизма микроорганизмов (бактерий, грибов, водорослей и т.д.). Несомненно, между биологическими, химическими и механическими факторами существует взаимодействие. Дефекты, появляющиеся в материалах в результате механического или химического воздействия, облегчают проникновение продуктов жизнедеятельности микроорганизмов. В свою очередь, биологические повреждения материала или конструкций, снижают способность к сопротивлению химическим или механическим воздействиям.

Многочисленные исследования свидетельствуют, что наибольшее разрушающее действие на строительные материалы, изделия и конструкции, а также негативное воздействие на окружающую среду оказывают плесневые грибы.

В настоящее время вопрос сопротивления композитов на основе силикатнатриевых связующих биологическому разрушению рассмотрен не достаточно широко и требует своего развития. Повышение стойкости строительных композитов на основе жидкого стекла к биологической коррозии достигается введением фунгицидных добавок, а также увеличением содержания кремнефтористого натрия до 20 % по массе жидкого стекла [174], что, в свою очередь, может привести к снижению жизнеспособности смеси.

Ранее отмечалось, что соединения цинка обладают биологической активностью, в большей степени Zn-содержащие соли. Так, например, в

медицинской практике уксуснокислый цинк (ацетат цинка) применяется как эффективное противогрибковое средство. Известна композиция, содержащая стиролакриловую дисперсию на основе стирола с различными акриловыми мономерами и комплексное соединение МАЦ (метакрилатацетат цинка), которое придает полимерной грунтовке бактерицидно-фунгицидные свойства [175].

В соответствии с СП 28.13330.2012 «Защита строительных конструкций от коррозии (Актуализированная редакция СНиП 2.03.11-85 с Изменениями № 1, 2)» по степени агрессивного воздействия среды – сильноагрессивная и частоте воздействия – очень частая выделяют такие биодеструкторы (плесневые грибы) как *Aspergillus ochraceus* и *Penicillium verrucosum* var. *Cyclopium*.

Испытания на грибостойкость и фунгицидные свойства композитов проводились в соответствии с методикой, приведенной в главе 2. Результаты исследований модифицированных силикатнатриевых композитов на стойкость по отношению к действию указанных видов грибов представлены в таблице 5.3.

Таблица 5.3 - Оценка биостойкости полимерсиликатных композитов

Составы с содержанием водного раствора уксуснокислого цинка, масс. %	Оценка интенсивности развития грибов, баллы		Оценка композита
	Метод 1	Метод 3	
Составы с 20% водным раствором АЦ			
0,36	2	4	Грибостойкий
0,43	0	1	Фунгицидный
1,1	0	1	Фунгицидный
1,57	0	1	Фунгицидный
Составы с 24% водным раствором АЦ			
0,36	1	3	Грибостойкий
0,43	0	1	Фунгицидный
1,1	0	1	Фунгицидный
1,57	0	0	Фунгицидный
Составы с 28% водным раствором АЦ			
0,36	1	3	Грибостойкий
0,43	0	1	Фунгицидный
1,1	0	0	Фунгицидный
1,57	0	0	Фунгицидный

Экспериментально установлено, что при введении 20-28 % водного раствора ацетата цинка в пределах 0,43-1,57 % по массе композиции, полимерсиликатные композиты обладают фунгицидными свойствами, что позволит расширить область применения конструктивных элементов, изготовленных на основе жидкостекольных композиций и увеличить срок их службы.

Таким образом, результаты проведенного исследования свидетельствуют об эффективности использования модифицированного СНС в составах полимерсиликатных композиций, что позволяет повысить эксплуатационные свойства (водо-и биостойкость) композитов на их основе.

## 5.2. Оптимизация состава полимерсиликатной композиции

С целью определения наиболее рационального содержания ацетата цинка в виде водного раствора в полимерсиликатной композиции, обеспечивающего получение композита с повышенными показателями водо- и биостойкости, при сохранении технологических показателей смеси, повышенных прочностных характеристик и показателей химической стойкости, проведена серия экспериментов с применением методов математического планирования.

При планировании эксперимента в качестве факторов (таблица 5.4) приняты: количество вводимого ацетата цинка ( $X_1$ ) и концентрация раствора ( $X_2$ ). В качестве показателей откликов системы (параметров, которые оптимизируются) приняты такие свойства полимерсиликатного композита как прочность, плотность, химическая стойкость водостойкость, биостойкость, а также жизнеспособность композиций.

Таблица 5.4 – Уровни и интервал варьирования факторов

Уровни и интервал варьирования факторов	Факторы	
	Содержание водного раствора АЦ по массе композиций, % ( $X_1$ )	Концентрация водного раствора АЦ, % ( $X_2$ )
Нижний уровень	0,6	20
Основной уровень	1,1	24
Верхний уровень	1,6	28
Интервал	0,5	4

По плану эксперимента для каждого состава изготавливались шесть стандартных образцов-балочек размером 40×40×160 мм.

Математическая обработка данных показывает, что оптимум по показателю водостойкости находится в точке, соответствующей введению 24 % водного раствора ацетата цинка в количестве 1,1 % по массе. При таком содержании модифицирующей добавки полимерсиликатный композит характеризуется коэффициентом размягчения  $K_p=0,87$ , обладает фунгицидными свойствами при наличии относительно высоких прочностных характеристик  $R_{сж}=84,3$  МПа и  $R_{изг}=20,2$  МПа и показателе химической стойкости  $K_{хс}=0,85$ . Рациональный состав полимерсиликатной композиции на основе модифицированного связующего приведен в таблице 5.5.

Таблица 5.5 — Рациональный состав полимерсиликатной композиции на основе модифицированного связующего и показатели физико-механических параметров

Наименование компонентов	Содержание компонентов в составе (масс, %)
Жидкое стекло	15
Кремнефтористый натрий	1,5
20-30 % раствор полистирола (в % от массы жидкого стекла)	4,6
Кварцевый наполнитель ( $S_{уд}=300-500$ м <sup>2</sup> /кг)	23,5
10 % раствор ОП-7 (в % от массы жидкого стекла)	0,025
24 % водный раствор ацетата цинка	1,1
Кварцевый песок (0,65-2,5 мм)	остальное
<b>Физико-механические параметры</b>	<b>Числовые показатели физико-механических параметров</b>
Жизнеспособность композиции, мин	42
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	2240
Предел прочности на сжатие, МПа	84,3
Предел прочности на изгиб, МПа	20,32
Коэффициент химической стойкости	0,85
Коэффициент размягчения	0,87
Устойчивость к действию грибов	фунгициден

В таблице 5.6 представлены план и результаты эксперимента. Результаты обработки экспериментальных данных с помощью пакета STADIA 8.0 представлены на рисунках 5.1 и 5.2.

Таблица 5.6 – План и результаты экспериментов

№ п/ п	Факторы				Результаты экспериментов								
	Натуральные значения		Кодированные значения		Жизнеспособность композиций, мин	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Прочность Rизг, МПа	Прочность Rсж, МПа	Коэффициент химической стойкости (K <sub>хс</sub> )	Коэффициент размягчения (K <sub>р</sub> )	Оценка биостойкости		Характеристика композита в соответствии с ГОСТ
											Оценка интенсивности развития грибов, баллы		
											Метод 1	Метод 3	
1	0,6	20	-1	-1	60	2250	20,18	81,9	0,86	0,8	0	1	фунгицидный
2	1,1	20	0	-1	43	2240	20,26	82,2	0,84	0,83	0	1	фунгицидный
3	1,6	20	+1	-1	39	2230	20,31	81,7	0,84	0,8	0	1	фунгицидный
4	0,6	24	-1	0	55	2250	20,23	82,7	0,85	0,85	0	1	фунгицидный
5	1,1	24	0	0	44	2240	20,28	84,3	0,85	0,87	0	1	фунгицидный
6	1,6	24	+1	0	35	2240	20,32	83,3	0,84	0,84	0	0	фунгицидный
7	0,6	28	-1	+1	50	2230	20,27	85,3	0,84	0,87	0	1	фунгицидный
8	1,1	28	0	+1	42	2230	20,31	86,2	0,8	0,89	0	0	фунгицидный
9	1,6	28	+1	+1	30	2230	20,34	85,7	0,8	0,84	0	0	фунгицидный

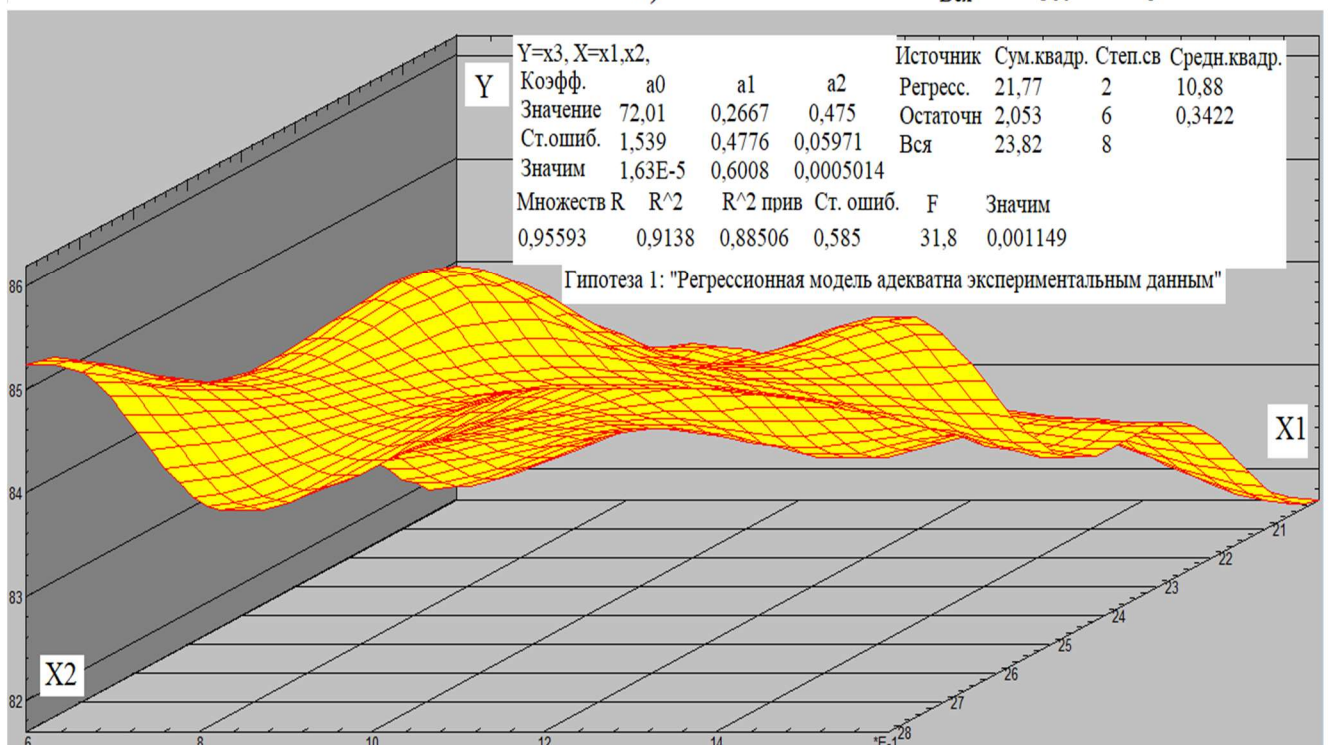
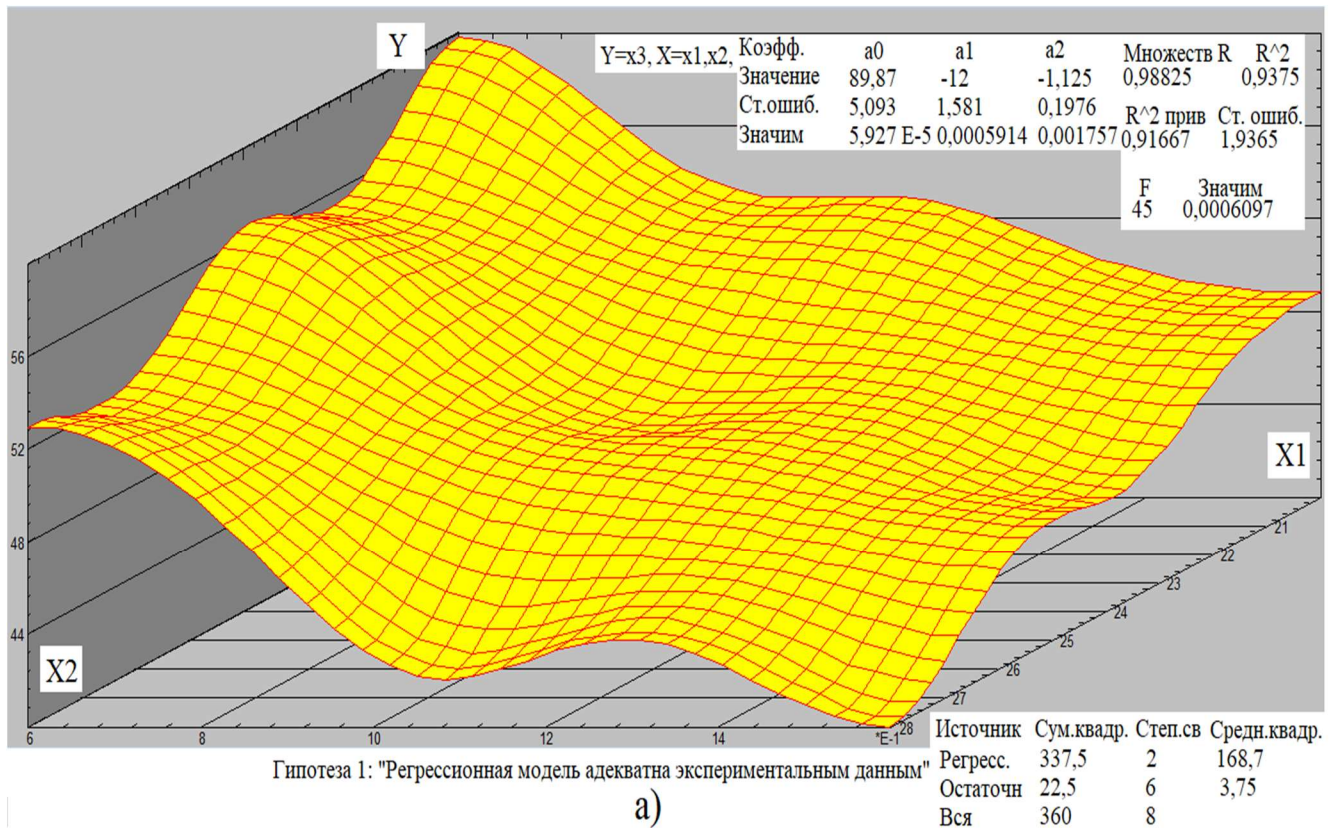
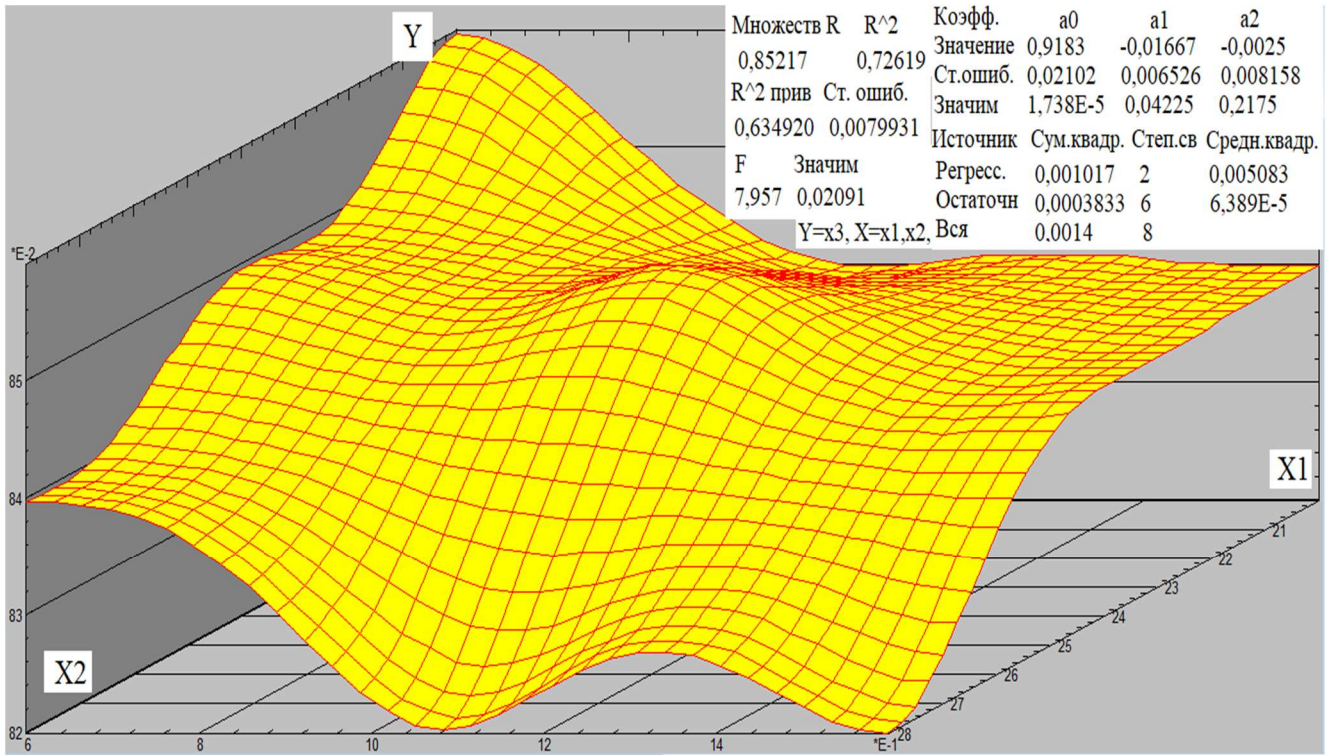
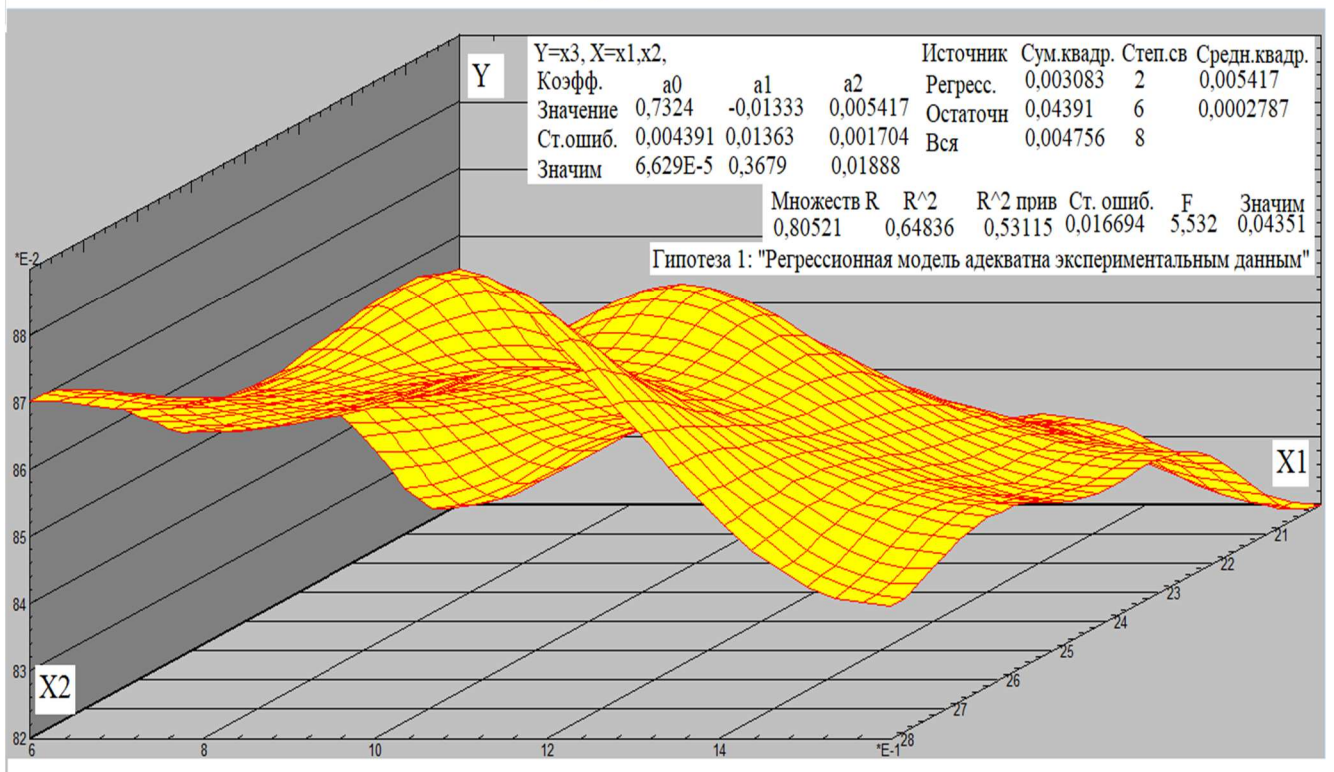


Рисунок 5.1 - Результаты обработки экспериментальных данных изменения свойств композитов (Y) в зависимости от содержания водного раствора ацетата цинка (X1) и его концентрации (X2) в композиции с помощью пакета STADIA 8.0: а) жизнеспособности смесей б) прочности  $R_{сж}$





а) Гипотеза 1: "Регрессионная модель адекватна экспериментальным данным"



б)

Рисунок 5.2 - Результаты обработки экспериментальных данных изменения свойств композитов (Y) в зависимости от содержания водного раствора ацетата цинка (X1) и его концентрации (X2) в композиции с помощью пакета STADIA 8.0: а) химической стойкости; б) водостойкости

Изменения показателей водостойкости и химической стойкости образцов на основе рационального состава в зависимости от времени экспонирования в водопроводной воде и 10 % серной кислоте представлены на рисунке 5.3. Данные графики показывают, что максимальное снижение коэффициентов размягчения и химической стойкости (соответственно на 11 % и 18 %) происходит на 50-60 сутки после выдержки в соответствующих средах, после чего до 270 суток наблюдаются незначительные изменения.

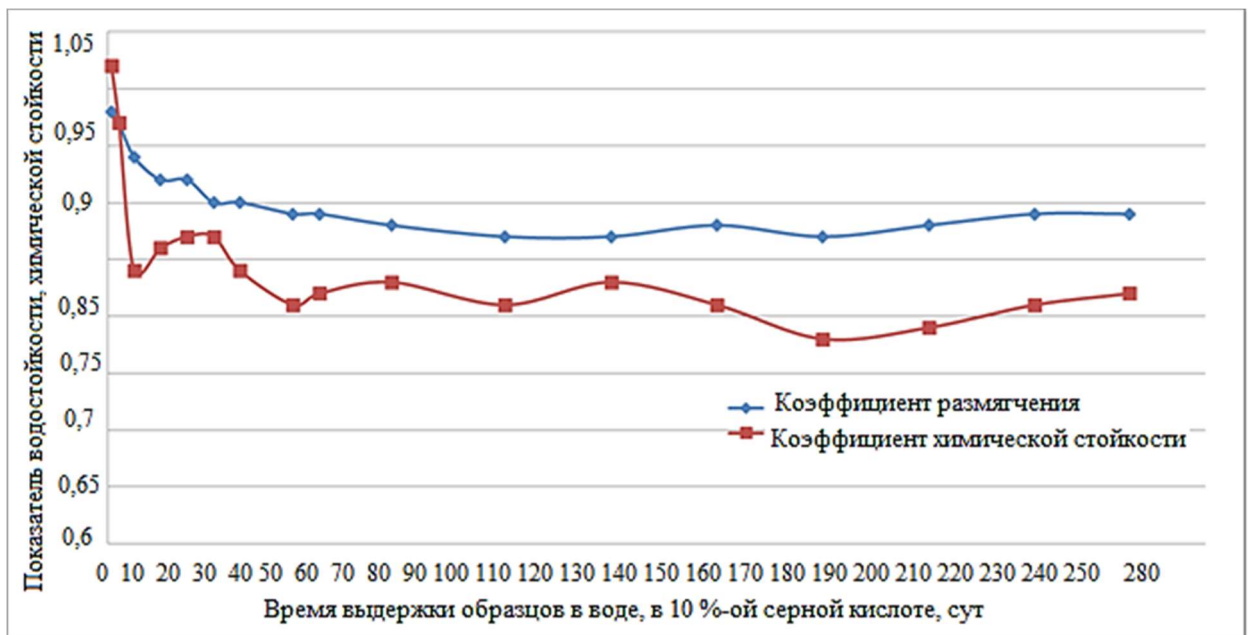


Рисунок 5.3 - Изменение водостойкости и химической стойкости в зависимости от времени экспонирования в водопроводной воде и 10 % серной кислоте

Таким образом, полимерсиликатный композит, на основе вяжущей матрицы, модифицированной АЦ, при сохранении повышенных прочностных характеристик и показателе химической стойкости, обладает относительно высокой водостойкостью, а также фунгицидными свойствами.

## ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ

1. Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена эффективность использования жидкого натриевого стекла, модифицированного

водными растворами АЦ, как вяжущей основы в полимерсиликатных составах, предназначенных для получения кислотостойких композитов с улучшенными показателями по водо- и биостойкости.

2. Обоснован выбор сырьевых компонентов (полимерной добавки, добавки-пластификатора, наполнителя, отвердителя) полимерсиликатной композиции. Экспериментально установлено, что при содержании 20-28 % водных растворов АЦ в составах в пределах 0,36-1,57 % по массе (в пересчете на основное вещество) жизнеспособность композиций при  $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$  составляет 40–65 мин. При содержании 20-28% водных растворов АЦ в составах в пределах 0,43-1,1 % по массе, повышение водостойкости осуществляется на 15-20 %. Процесс коррозии в 10% серной кислоте в полимерсиликатной системе не вызывает значительного снижения  $K_{xc}=0,82-0,87$  относительно не модифицированного состава  $K_{xc}=0,87$ .

3. По данным РФА в композициях на основе жидкого натриевого стекла с полимерной добавкой – полистиролом, снижается кристалличность системы и ее можно считать аморфной. Однако наличие отдельных кристаллических рефлексов рентгеновского спектра в образцах на основе составов с содержанием водных растворов АЦ свидетельствует о присутствии в системе фаз труднорастворимого  $Zn_2SiO_4 \cdot H_2O$  и малорастворимой  $\gamma-Zn(OH)_2$ .

4. Проведена оптимизация модифицированного полимерсиликатного состава по двум факторам (содержание водного раствора АЦ в композициях и его концентрация). Установлено, что оптимум по показателю водостойкости находится в точке, соответствующей введению 24 % водного раствора ацетата цинка в полимерсиликатную композицию в количестве 1,1 % по массе. При таком содержании модифицирующей добавки полимерсиликатный композит характеризуется коэффициентом размягчения  $K_p=0,87$ , обладает фунгицидными свойствами, при наличии относительно высоких прочностных характеристик  $R_{сж}=84,3\text{ МПа}$  и  $R_{изг}=20,32\text{ МПа}$  и показателе химической стойкости  $K_{xc}=0,85$ . Фунгицидные свойства объясняются наличием цинкосодержащих соединений в модифицированной композиции.

## **ГЛАВА 6. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА, ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ МОДИФИЦИРОВАННЫХ СИЛИКАТНАТРИЕВЫХ КОМПОЗИТОВ**

### **6.1. Разработка и апробация ресурсо-энергосберегающей технологии теплоизоляционных силикатнатриевых материалов**

#### **6.1.1. Рациональные технологические режимы и параметры получения гранулированного ТИМ, принципиальная технологическая схема производства**

Развитые представления о физико-химических процессах структурообразования модифицированных СНК и полученные экспериментальные зависимости свойств пористых силикатнатриевых гранул от основных рецептурно-технологических факторов, стали основой при выборе наиболее эффективных технологических операций (режимов смешивания, формования, термообработки и др.) и определении основных технологических параметров режимов для получения гранулированного ТИМ на основе модифицированного низкомодульного СНС.

Для получения гранулированного ТИМ рекомендован состав на основе модифицированной низкомодульной СНК, который представлен в главе 4.

Основные технологические операции и параметры режимов, обеспечивающие получение гранулированного ТИМ с заданными характеристиками:

- приготовление комплексной модифицирующей добавки (водно-спиртового раствора ацетата цинка) в смесителе путем смешивания предварительно подготовленного 20 % водно-спиртового раствора с известным количеством ацетата цинка (на 100 г раствора 25 г ацетата цинка), время перемешивания – 2-3 мин.

- приготовление модифицированной силикатнатриевой композиции в смесителе путем последовательного смешивания СНС с отвердителем – КН (в течение 1 мин со скоростью перемешивания 600 об/мин) и модифицирующей добавкой (в течение 1,5 мин со скоростью перемешивания 600 об/мин), далее с минеральным наполнителем – тонкодисперсной опокой (в течение 2 мин со скоростью перемешивания 3000 об/мин). При необходимости повышения жизнеспособности смеси, от 18 мин до 30 мин, рекомендовано введение в состав сульфанола.

- механическое гранулирование: формирование сырцовых гранул в шнековом грануляторе в форме цилиндров с последующим приданием им шарообразной формы в тарельчатом окатывателе и их опудриванием (тонкодисперсной опокой) для предотвращения слипания при вспучивании.

Таблица 6.1. - Рекомендуемые размеры сырцовых гранул

Размеры сырцовых гранул в форме цилиндров, мм	Фракции, мм		
	5-10	10-20	20-40
2×6	+	-	-
6×10	-	+	-
8×12	-	-	+

- вспучивание сырцовых гранул: СВЧ обработка сырцовых гранул (в камере оснащенной тремя СВЧ-магнитронами мощностью 2,5-5,0 кВт) в течение 3 мин (на частотах от 915 до 5200 МГц до  $T=400-450$  °С), что позволяет обеспечить формирование труднорастворимых соединений в модифицированной силикатнатриевой системе и достичь наибольшего коэффициента вспучивания гранул. Предварительная сушка сырцовых гранул не требуется, что обеспечивается содержанием отвердителя в рекомендованном составе.

На базе достижений в области современного материаловедения и на основании полученных результатов исследований предложена технологическая схема производства гранулированного ТИМ (Приложение А), которая включает следующие основные переделы: поступление сырьевых компонентов на промышленную площадку, контроль их качества и проверка на соответствие требованиям нормативно-техническим документам; подготовка сырьевых

компонентов (помол, сушка и т.д.); гидротермальный синтез СНС и контроль его качества; приготовление модификатора (20 % водно-спиртового раствора АЦ); приготовление модифицированной силикатнатриевой смеси и контроль ее качества; механическое гранулирование сырцовых гранул; вспучивание сырцовых гранул в условиях СВЧ нагрева; сортировка гранул по фракциям, контроль качества, складирование и хранение изделий в соответствии с требованиями нормативно-технических документов.

В состав технологической линии входит следующее основное оборудование: помольное и сушильное оборудование, аппарат для приготовления связующего, смесители, дозаторы, шнековый гранулятор, тарельчатый окатыватель, СВЧ-установка, вибрационные грохоты. Для обеспечения работы технологической линии потребуются оператор участка приготовления связующего, оператор формовочного участка, оператор СВЧ-установки, рабочие производства.

Разработанная технология предлагает получение водостойкого теплоэффективного гранулированного ТИМ с использованием местных силицитов и обеспечит относительно низкие энергетические затраты на его производство за счет использования одностадийного (энергоэффективного) способа получения СНС, энергоэффективного способа вспучивания сырцовых гранул – СВЧ нагрева, исключения из технологического процесса получения предварительной сушки сырцовых гранул.

Учитывая, что для получения гранулированного ТИМ в основном требуется стандартное технологическое оборудование, его производство можно осуществить на свободных площадях действующих предприятий без существенных капитальных вложений. На территории города Саратова действует ОАО «Саратовский институт стекла», на площадке которого находится экспериментальная СВЧ-установка.

### **6.1.2. Разработка рекомендаций для изготовления стеновых блоков на основе пористого силикатнатриевого заполнителя**

Сокращение доли строительного кирпича на рынке стеновых штучных материалов эксперты связывают с ростом популярности альтернативных стеновых блочных материалов. Также эксперты отмечают повышение уровня региональности рынка – спрос на стеновые блочные материалы в основном удовлетворяется за счет продукции собственного производства или соседнего региона.

Достаточно перспективными являются стеновые блоки, получаемые из легких бетонов на пористых заполнителях. Они обладают достаточной прочностью при относительно малой плотности, а также не требуют автоклавной обработки.

В связи с чем, разработка стеновых блоков на основе пористого силикатнатриевого гранулята, получаемого по ресурсо-энергосберегающей технологии является весьма перспективной.

С целью создания теплоизоляционных материалов каркасной структуры (боков, плит, сегментов и т.д.) в качестве вяжущих для омоноличивания пористых заполнителей применяют: жидкое стекло; высокомарочные быстротвердеющие цементы (БТЦ, ОБТЦ); гипсоцементно-пуццолановые вяжущие; расплавленный битум БН- IV или БН-V; мочевиноформальдегидные смолы; фенолоспирты 50-60 % концентрации; термопластичные смолы.

Для изготовления стеновых блоков из легкого бетона на основе полученного пористого силикатнатриевого заполнителя в качестве вяжущего предлагается использовать гипсоцементно-пуццолановое вяжущее (ГЦПВ). В первую очередь, это связано с тем, что химический состав гранулированного ТИМ, полученного на основе СНС, наполненного тонкодисперсным силицитом ( $\text{SiO}_2 > 80\%$ ), отличается повышенным содержанием реакционного кремнезема. Из этого следует, что легкий бетон на щелочных вяжущих с полученным пористым силикататриевым заполнителем, не будет обладать стойкостью к протеканию щелоче-силикатной

коррозии, в связи с чем, и рекомендовано использование низкощелочных вяжущих.

ГЦПВ получают совместным помолом гипсового вяжущего, цемента и активной минеральной (пуццолановой) добавкой (опока, трепел и т.д.). Для ГЦПВ характерны преимущества как для гипсовых вяжущих, так и портландцемента. ГЦПВ быстро твердеют и набирают прочность, что увеличивает коэффициент использования формооснастки, являются сульфатостойкими, бетоны на их основе имеют сравнительно низкую ползучесть, также их отличает относительная дешевизна и доступность исходных компонентов. Однако ГЦПВ не лишены недостатков (относительно низкая водо- и морозостойкость, раннее схватывание, относительно высокая водопотребность), в связи с чем, с целью повышения технологических характеристик бетонной смеси и эксплуатационных показателей в составах используют полимерные модификаторы, пластификаторы и добавки-замедлители схватывания ГЦПВ.

Ранее отмечалось, что Поволжский регион располагает масштабной сырьевой базой силицитовых пород – опок, которые можно использовать в качестве активной минеральной добавки (АМД) в составах ГЦПВ. Подбор количества АМД осуществлялся по методике, которая приведена в главе 2. По данной методике необходимое количество АМД в составе ГЦПВ подбирается по концентрации окиси кальция, содержащейся в специальных препаратах, представляющих собой водные суспензии полуводного гипса, портландцемента и АМД – опоки (силицита).

На основании проведения расчетно-экспериментальных исследований определено рациональное соотношение компонентов ГЦПВ (таблица 6.2). Основные свойства ГЦПВ на основе подобранного состава представлены в таблице 6.3. Экспериментально установлено, что рациональное количество добавки ЛСТ составляет 0,8 % по массе вяжущего. Введение ЛСТ в указанном количестве вместе с водой затворения позволяет снизить водопотребность ГЦПВ на 24 %, повысить показатель предела прочности при сжатии на 20 %, а также приводит к замедлению процесса схватывания смеси (с 5,5 мин до 38 мин).



Таблица 6.2 - Соотношение компонентов ГЦПВ (по массе %)

Наименование компонентов ГЦПВ	Содержание компонентов по массе, %
Гипс (Г-5)	64 %
Портландцемент (ЦЕМ I 42.5 Н)	20 %
Опока ((силицит) SiO <sub>2</sub> > 80 %)	16 %

Таблица 6.3 – Основные свойства ГЦПВ

Основные показатели	ГЦПВ	Примечание: основные технические требования к ГЦПВ по ТУ 21-31-62-89
Тонкость помола, остаток на сите №02, не более, %	12	15
Истинная плотность, кг/м <sup>3</sup>	2620	-
Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	1340	-
Водопотребность, %	56	-
Начало схватывания, не ранее, мин	5,5	4
Конец схватывания, не позднее, мин	9	20
Предел прочности при изгибе стандартных образцов-балочек (7 суток твердения во влажных условиях, затем высушенных до постоянной массы), МПа	5,75	4-8
Предел прочности при сжатии, МПа	16,2	10-30
Категория по водостойкости	ПВ (K <sub>p</sub> =0,61)	СВ, ПВ, В

Подбор составов легких бетонов на основе пористого силикатнатриевого заполнителя осуществлялся расчетно-экспериментальным методом в соответствии с существующими методиками по подбору состава крупнопористого бетона, а также «Рекомендациями по проектированию, изготовлению и применению изделий и конструкций из бетона на гипсоцементно-пуццолановых вяжущих».

Исходные данные для проектирования представлены в таблице 6.4. По результатам расчета приготавливались пробные замесы с расходами вяжущего на 15 % меньше и больше выбранного при одинаковой удобоукладываемости. При расчете составов для пробных замесов: для легкого бетона марки D 400 расход вяжущего корректировался на класс бетона по прочности В1; для легкого бетона марки D 600 расход вяжущего корректировался с учетом предельной крупности заполнителя 10 мм; учитывалось влияние пластифицирующей добавки. По результатам испытаний образцов определялся наиболее рациональный состав бетонной смеси для теплоизоляционного бетона марки D 400 и конструкционно-

теплоизоляционного марки D 600. Ориентировочные составы были уточнены серией пробных замесов. Из условий наименьшего расхода вяжущего, удобоукладываемости смеси, повышенных показателей основных физико-механических параметров (плотности, прочности и водостойкости, характеризуемой коэффициентом размягчения  $K_p$ ) легкого бетона произведена корректировка составов, которые представлены в таблице 6.5. Стирол-акриловая эмульсия вводилась в состав с целью повышения водостойкости.

Таблица 6.4 – Исходные данные для проектирования состава

Для подбора состава №1	Марка крупнопористого бетона по средней плотности – D 400; Класс по прочности на сжатие – B1; Требуемая удобоукладываемость бетонной смеси – 5-10 с. Сырьевые материалы: ГЦПВ М 150 ; пористый силикатнатриевый заполнитель М 250 ( $\rho_n=220 \text{ кг/м}^3$ , $R=1,3 \text{ МПа}$ , $W \%$ по массе – не более 18); ЛСТ; Эмульсар 272.
Для подбора состава №2	Марка крупнопористого бетона по средней плотности – D 600; Класс по прочности на сжатие – B 2,5; Требуемая удобоукладываемость бетонной смеси – 5-10 с. Сырьевые материалы: ГЦПВ М 150; пористый силикатнатриевый заполнитель М 300 ( $\rho_n=280 \text{ кг/м}^3$ , $R=1,8 \text{ МПа}$ , $W \%$ по массе – не более 18); ЛСТ; Эмульсар 272.

Таблица 6.5 – Рациональные составы легких бетонов и их основные физико-механические параметры

№	Марка легкого бетона	Расход компонентов на 1 м <sup>3</sup>					Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Предел прочности при сжатии, МПа	$K_p$
		ГЦПВ (кг)	Пористый заполнитель (кг)	Вода (л)	ЛСТ, % (по массе ГЦПВ)	Эмульсар 272, % (по массе ГЦПВ)			
1	D 400	187,6	180,9	93,8	0,8	3	415	1,95	0,81
2	D 600	275,2	262,3	137,6	0,8	5,5	620	3,88	0,85

Из представленных экспериментальных данных видно, что легкий бетон на основе пористого силикатнатриевого заполнителя обладает достаточной прочностью при относительно низкой плотности.

Управляющие воздействия в технологии, осуществляемые с целью получения материала с требуемым комплексом функциональных свойств, назначаются по критериям обеспечения соответствующих показателей свойств материала при минимуме ресурсоемкости производства. Прочностные свойства

легких бетонов обусловлены в основном физико-механическими характеристиками пористого заполнителя и вяжущей матрицы.

Твердение гипсоцементно-пуццолановых вяжущих (ГЦПВ) является достаточно сложным физико-химическим процессом, в результате которого образуются новые гидратные вещества (по сравнению с гипсовым вяжущим), обуславливающие основные свойства вяжущих и приближающие их к портландцементу [176,177]. Тепловая обработка активизирует взаимодействие воды и смешанного вяжущего, ускоряя тем самым процесс твердения. Прочность бетонов после тепловой обработки достигает 70-80 % марочной прочности. Однако многочисленные исследования в данном направлении показывают, что значение прочности у образцов (на 28 суток твердения), подвергнутых предварительной сушке или тепловлажностной обработке меньше чем у образцов, твердеющих в естественных условиях. Экспериментально установлено, что наиболее рациональной является выдержка образцов в течение 8 часов при температуре 60 °С. При таком режиме тепловой обработки наблюдается снижение значений прочности образцов на 28 суток твердения не более чем на 15-17 % относительно прочности образцов твердеющих в естественных условиях.

На базе достижений в области современного материаловедения и на основании полученных результатов предложена технологическая схема производства стеновых блоков из легкого бетона на основе пористого гранулированного материала и ГЦПВ (Приложение Б).

Процесс изготовления изделий включает следующие основные операции:

приготовление бетонной смеси: перемешивание в течение 2,5-3,0 мин до получения однородной смеси (при приготовлении бетонной смеси ГЦПВ дозируют по массе с точностью  $\pm 1$  %, пористые заполнители дозируют по объему с точностью  $\pm 3$  %, воду и добавки дозируют по массе или объему с точностью  $\pm 1$  %; материалы дозируются в следующей последовательности:  $\frac{1}{2}$  общего количества крупного заполнителя, вода с добавкой замедлителя схватывания и полимерной добавкой, затем после перемешивания в течение 1-2 мин – ГЦПВ и оставшийся заполнитель); формование: укладка полученной смеси в формы с последующим

уплотнением на вибростоле (в течение 30 с с пригрузом в 30-50 г/см<sup>2</sup>); распалубка при достижении 30-40 % требуемой прочности через 1-3 часа твердения в нормальных условиях; сушка изделий в течение 8 часов при температуре 60 °С.

В состав технологической линии входит следующее основное оборудование: аппарат для приготовления связующего, смесители, дозаторы, шнековый гранулятор, тарельчатый окатыватель, СВЧ-установка, вибрационные грохоты, помольное и сушильное оборудование, формы. Для обеспечения работы технологической линии потребуются оператор участка приготовления связующего, оператор формовочного участка гранул, оператор СВЧ-установки, оператор БСУ, оператор участка сушки изделий; рабочие производства.

Изготовленные в лабораторных условиях полнотелые блоки (стеновые блоки без пустот) размером 390×190×188 мм обладают следующими показателями основных физико-механических параметров. Изделия на основе пористого силикатнариевого заполнителя марки по насыпной плотности М 250: плотность  $\rho=415$  кг/м<sup>3</sup>; коэффициент теплопроводности  $\lambda=0,117$  Вт/(м·°С), предел прочности при сжатии  $R_{сж}=1,77$  МПа, морозостойкость циклов  $F=35$ , коэффициент размягчения  $K_p=0,8$ . Изделия на основе пористого силикатнатриевого заполнителя марки по насыпной плотности М 300: плотность  $\rho=620$  кг/м<sup>3</sup>; коэффициент теплопроводности  $\lambda=0,148$  Вт/(м·°С), предел прочности при сжатии  $R_{сж}=3,65$  МПа, морозостойкость циклов  $F=35$ , коэффициент размягчения  $K_p=0,8$ .

### **6.1.3. Технико-экономическая эффективность производства силикатнатриевых теплоизоляционных материалов**

Основные физико-механические и технико-экономические параметры пористого гранулированного силикатнатриевого материала, теплоизоляционных и конструктивно-теплоизоляционных блоков на его основе в сравнении с показателями известных гранулированных (зернистых) и стеновых блочных материалов, в том числе и производителей Поволжского региона, представлены в таблицах 6.6 и 6.7.

Таблица 6.6 – Основные физико-механические и технико-экономические параметры гранулированных ТИМ

Наименование параметра	Показатели параметров гранулированных ТИМ									
	Разработанный гранулированный ТИМ	Керамзитовый гравий (производители по Поволжскому региону)			Вспученный вермикулит	Азерит	Термолит	Аглопорит	Гранулированное пеностекло	Бисипор
	Энергосберегающая технология	ОАО «Кронверк» г. Саратов	ООО «Завод керамзитового гравия» Самарская обл., г. Октябрьск	ООО "Пачелмский завод ЖБИ" Пензенская область, р. п. Пачелма,						
Фракции	5-10 мм, 10-20 мм	5-10 мм , 10-20 мм								
Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	200-280	400-600			80-200	200-600	400-1200	400-800	160-200	20-700
Теплопроводность, Вт/(м·°С)	0,052-0,063	0,09-0,1			0,04-0,07	0,04-0,09	0,09-0,1	0,05-0,08	0,06-0,07	0,03-1,0
Прочность, МПа	1,3-1,8	1,9-3,5			0,2-0,5	1-10	2-7	1,5-4,5	0,5-1	0,1-10
Водопоглощение (по массе)	16-18%	15-20 %			30-75	22-24	12-34	5-10	4-10	30-8
Экологичность	Не токсичен	Не токсичен			Не токсичен					
Пожароопасность	Не горюч	Не горюч			Не горюч					
Температурная обработка, °С	СВЧ-установка (400-450)	Вращающаяся печь 1200-1250			900-1000	1450-2000	1150-1200	800-1200	700-800	350-600
Время тепловой обработки, мин	3	25-40			-	-	-	-	-	-
Энергоемкость, кг.у.т./м <sup>3</sup>	1,32-1,37	45-60			-	-	-	-	1,5-2,8	-
Ориентировочная стоимость, за 1 м <sup>3</sup> руб. (с НДС)	1100-1280	1500-1850			-	-	-	-	-	-

Таблица 6.7– Основные физико-механические и технико-экономические параметры стеновых блоков

№ п/п	Наименование основных параметров	Показатели основных параметров			
		Блоки на основе гранулированного ТИМ	Керамзито-бетонные блоки (производители Саратовской обл.)	Газосиликатные блоки (производители Саратовской обл.)	Полистиролбетонные блоки
1	Марка по плотности, D	400-600	800-1200	300-700	150-600
2	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м °С)	0,117-0,148	0,2-0,3	0,09-0,19	0,052-0,145
3	Предел прочности при сжатии, МПа	1,8-3,5	4-7,5	1,5-3,5	0,35-2,5
4	Морозостойкость, F (циклов)	Не менее 35	Не менее 35	Не менее 35	не менее 35
5	Экологичность	Не токсичен	Не токсичен	Не токсичен	Не токсичен
6	Пожароопасность	Не горюч	Не горюч	Не горюч	группа горючести Г1
7	Температурная обработка, °С	60-80	60-80	180-190 (автоклавная обработка)	до 60
8	Ориентировочная стоимость за 1м <sup>3</sup> , руб. (с НДС)*	2050-2700	2500-3200	3320-3670	2600-3200
9	Толщина стены при сопротивлении теплопередаче R=3,15, м	0,315-0,47	0,63-0,945	0,28-0,59	0,23-0,46
10	Вес 1 м <sup>2</sup> стены, кг	120-200	360-1000	190-360	70-180
*ориентировочная стоимость стенового блока также варьируется в зависимости от его вида (полнотельный, пустотный)					

В настоящее время конкурентно-привлекательными становятся гранулированные материалы, которые обладают комплексом функциональных и эксплуатационных свойств: имеют насыпную плотность в пределах  $250 \text{ кг/м}^3$ , теплопроводность в пределах  $0,06 \text{ Вт/(м}\cdot\text{°C)}$ , обладают механической прочностью, водостойкостью, морозостойкостью, пожарной и экологической безопасностью, а также характеризуются малой энергоемкостью и низкой себестоимостью производства.

Анализ свойств и технологий получения известных гранулированных (зернистых) материалов показывает, что данные материалы либо изготавливают по высокотемпературным технологиям, либо не в полной мере удовлетворяют современным требованиям по теплотехническим характеристикам.

Предлагаемый пористый гранулированный материал на основе модифицированного СНС не горюч (в отличие от пенополистирольных и пенополиуретановых изделий), не токсичен, водостоек, обладает повышенными теплотехническими характеристиками, которые удовлетворяют современным требованиям к теплоизоляционным материалам, а также достаточной прочностью. Гранулометрический состав, средняя плотность, прочность, водостойкость, регулируются в достаточно широких пределах с помощью изменения технологических параметров и используемой модифицирующей добавки.

Преимуществом разработанного пористого гранулированного теплоизоляционного материала, обуславливающего экономическую эффективность внедрения в промышленное производство является относительно малая энергоемкость технологического процесса получения  $1,32\text{-}1,37 \text{ кг.у.т./м}^3$  (керамзит  $45\text{-}75 \text{ кг.у.т./м}^3$ , пеностекло и гранулированное пеностекло  $1,5\text{-}2,8 \text{ кг.у.т./м}^3$ , волокнистые ТИМ  $1,4\text{-}1,8 \text{ кг.у.т./м}^3$ ).

Экономический эффект применения силикатнатриевого гранулированного ТИМ в качестве засыпного утеплителя (утепление чердаков, стен, подвалов) в сравнении с местным – керамзитом может составить  $400\text{-}570 \text{ руб/м}^3$ .

Таким образом, комплекс свойств, относительно низкая цена, обеспеченная комплексным использованием местных силицитов, относительно малые

энергетические затраты на производство гранулированного ТИМ определяют его как конкурентоспособный материал, в первую очередь, на местном рынке. Кроме этого распространённость аморфных кремнистых пород на территории России предопределяет возможность внедрения разработанной технологии гранулированного ТИМ при соответствующих дополнительных исследованиях (маркетинговых, экспериментально-теоретических и т.д.) в других регионах.

Достоинствами стеновых изделий в виде блоков, полученных из легкого бетона на основе гранулированного ТИМ являются: комплекс теплофизических и эксплуатационных свойств; относительно малая энергоёмкость производства; относительно низкая цена, что достигается использованием преимущественно местных сырьевых ресурсов; возможность использования стандартного технологического оборудования в процессе изготовления.

Возможная область применения блоков из легкого бетона на основе гранулированного ТИМ: в малоэтажном строительстве для наружных несущих и внутренних несущих стен; в многоэтажном строительстве для возведения самонесущих стен в каркасных зданиях.

Экономический эффект применения стеновых блоков марок D 400-600 на основе пористого силикатнатриевого заполнителя и ГЦПВ в малоэтажном и многоэтажном строительстве в сравнении с полистиролбетонными блоками аналогичных марок может составить 500-550 руб/м<sup>3</sup>.

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод, что силикатнатриевые теплоизоляционные материалы и изделия, получаемые на основе минерально-сырьевой базы Поволжского региона, могут быть весьма конкурентоспособными и востребованными на строительном рынке.

Расчет себестоимости силикатнатриевых ТИМ, энергетических затрат на производство, а также экономическая эффективность внедрения проекта по производству гранулированного ТИМ на территории действующего предприятия ОАО «Саратовский институт стекла» приведены в Приложении В. Последнее оценивалось по следующим показателям: затраты на разработку и внедрение



технологии; чистый дисконтированный доход; индекс доходности, срока окупаемости; дисконтированный срок окупаемости; внутренняя норма доходности.

В соответствии с предлагаемым проектом, планируется запустить в эксплуатацию технологическую линию по производству гранулированного ТИМ при двухсменном режиме работы с годовым объемом выпуска до 70 000 - 100 000 м<sup>3</sup>, что позволит частично удовлетворить потребности в гранулированном материале такого качества в рамках региона. Прогнозируется, что при условии 100 % сбыта продукции через несколько лет может быть освоено 15 % регионального рынка теплоизоляционных материалов. Для реализации проекта, учитывая имеющиеся производственные мощности, необходимы внешние инвестиции в сумме 24 000 000 руб., которые рассчитаны на приобретение недостающего оборудования, маркетинговые исследования и осуществления текущей деятельности.

Следует отметить сильные стороны проекта: улучшенные качественные характеристики ТИМ, использование местных сырьевых ресурсов, применение одностадийного (энергоэффективного) способа получения силикатнатриевого связующего; использование нового модифицированного связующего; снижение параметров термообработки ТИМ; перспективы расширения области применения и номенклатуры продукции. Выдержки из разработанного бизнес-плана по производству гранулированного ТИМ свидетельствуют о высокой степени коммерциализации результатов исследования.

#### **6.1.4. Апробация технологии в промышленных условиях**

Технология получения теплоизоляционного гранулята апробирована на технологической линии ОАО «Саратовский институт стекла», что подтверждается актом об опытно-промышленном внедрении (Приложение Г). На рисунке 6.1. представлена схема экспериментальной технологической линии по изготовлению гранулята.



Рисунок 6.1. – Схема экспериментальной технологической линии по изготовлению гранулята

Приготовление СНС производилось в аппарате-нагревателе с перемешивающим устройством и термометром для контроля температуры. Температура гидротермального синтеза – 95 °С. Гидротермальная обработка осуществлялась при постоянном перемешивании в течение 30 мин. Перед использованием готовый продукт охлаждали до 20-25 °С. Приготовление комплексной добавки осуществлялось в лабораторном смесителе при комнатной температуре, время перемешивания составляло 2- 3 мин.

Из накопительных емкостей 1-4 исходные компоненты дозируются в высокоскоростной смеситель принудительного действия (SRL-Z50/100A) 5 в следующей последовательности: СНС→отвердитель→комплексная добавка→ПАВ→наполнитель.

Далее смесь поступает в шнековый гранулятор (ФШ 010) 6. Получаемые гранулы имеют форму цилиндров диаметром 0,8-20,0 мм определенной длины. Для получения гранул заданной длины, гранулятор снабжен устройством для резки жгутов. Далее получаемые гранулы поступают в тарельчатый окатыватель

(«ТО» 100) 7. Сырцовые гранулы имеют шарообразную форму, средний диаметр которых от 3 до 20 мм. ТО включает опорно-поворотную раму, на которой размещены тарель с плоским днищем и электромеханический привод вращения тарели. Конструктивным каналом управления процессом гранулирования, основу которого составляет регулирование времени пребывания и степени классификации частиц, является изменение угла наклона тарели в диапазоне 45–75°. В зависимости от требуемой фракции гранулята скорость вращения тарели от 60-80 об/мин, время гранулирования от 5-10 мин. Далее сырцовые гранулы подаются на СВЧ-установку 8, оснащенную ленточным конвейером, по которому гранулы поступают в зону термической обработки. Затем готовый гранулят поступает в приемный бункер 9.

На данной технологической линии изготовлена пилотная партия (масса 100 кг) гранулированного ТИМ марки по насыпной плотности М 250, М 300. Проведенные испытания гранулята изготовленного на опытно-промышленной установке, подтвердили достоверность разработанных предложений для получения эффективного теплоизоляционного гранулированного материала, на основе модифицированного силикатнатриевого связующего по предлагаемой ресурсо-энергосберегающей технологии. Гранулированный материал (в зависимости от гранулометрического состава) обладает следующими свойствами:  $\rho_n=200-280$  кг/м<sup>3</sup>;  $\lambda=0,052-0,063$  Вт/(м·°С),  $R_{сж}=1,3-1,8$  МПа,  $K_p=0,89-0,92$ ,  $W=16-18$  %.

По результатам опытно-промышленной апробации разработан технологический регламент (ТР) на производство гранулированного ТИМ на базе ОАО «Саратовский институт стекла» (Приложение Д). Разработанный ТР представляет собой технический документ и относится к разовым ТР, которые разрабатываются при выпуске товарной продукции на опытно-промышленных установках. Настоящий ТР определяет рациональный технологический режим; порядок проведения операций технологического процесса, обеспечивающий выпуск гранулята с заданными свойствами; безопасные условия эксплуатации производства, а также выполнения требований по охране окружающей среды;

устанавливает требования к изделию, сырьевым материалам для его изготовления; содержит информацию о необходимом технологическом оборудовании; содержит информацию о правилах входного контроля сырьевых материалах, операционного контроля технологического процесса и приемочного контроля готовой продукции, а также его хранения и транспортирования. Соблюдение всех требований технологического регламента является обязательным, так как гарантирует качество выпускаемой продукции, рациональное и экономичное ведение технологического процесса, сохранность оборудования, исключение возможности возникновения аварий и загрязнений окружающей среды, безопасность ведения производственного процесса.

На основе полученной партии гранулированного ТИМ изготовлены полнотелые блоки (по схеме, представленной в Приложении Б) размером 390×190×188 мм, которые обладают свойствами, представленными в таблице 6.7. Испытания изделий проводились на базе «Инновационно-технологического центра по разработке современных энергоэффективных строительных материалов» кафедры СМТ СГТУ имени Гагарина Ю.А. Результаты испытаний подтвердили достоверность разработанных предложений для получения теплоэффективных стеновых блоков на основе пористого силикатнатриевого заполнителя. По результатам опытно-промышленной апробации разработан технологический регламент на производство стеновых блочных материалов (Приложение Е).

## **6.2. Разработка рекомендаций по технологии изготовления штучных химически стойких покрытий на основе модифицированной полимерсиликатной композиции**

С целью защиты элементов зданий, сооружений, а также технологического оборудования от воздействия сильноагрессивных сред достаточно широко применяется облицовка (футеровка) штучными химически стойкими материалами.

Полимерсиликаты достаточно часто применяют при устройстве полов в зданиях с агрессивными средами. Полы на грунте обеспечивают изоляцию подземных конструкций, коммуникаций, подземных горизонтов от агрессивных сред, что в большей степени определяет долговечность зданий. Следует отметить, что по опыту эксплуатации промышленных зданий, агрессивные воздействия и механические нагрузки в комплексе способствуют тому, что именно с полов начинается разрушение защиты зданий.

Полы представляют собой многослойную конструкцию, где каждый слой имеет свое функциональное назначение. Конструкции и материалы промышленных полов назначают, исходя из нагрузок, интенсивности и вида механических воздействий и т.д. в соответствии с установленными нормативами. Конструкция полов в зданиях с агрессивными средами помимо способности противостоять агрессивным химическим факторам должна оказывать сопротивление усилиям изгиба, сжатия и растяжения, ударам и истиранию. Кроме этого полы также должны соответствовать требованиям промышленной эстетики. В качестве напольного покрытия широко применяют шлакоситалловые, керамические, а также полимерсиликатные плитки.

Для получения кислотоупорной плитки на основе модифицированной полимерсиликатной композиции рекомендован состав, представленный в главе 5.

По известным данным в технологическом процессе изготовления изделий на основе полимерсиликатных композиций можно выделить следующие основные особенности: полимерсиликатные смеси приготавливают в бетономешалках принудительного действия; изделия формуют теми же способами, какие приняты в технологии цементного бетона; тепловая обработка производится сухим воздухом при температуре 80 °С, возможно твердение в нормальных условиях, но при температуре не ниже 10 °С.

Опираясь на научно-технические разработки коллектива кафедры СМТ СГТУ имени Гагарина Ю.А. [132,134,135] и на полученные результаты (главы 3 и 5), проведено ряд исследований, направленных на выявление наиболее рациональных технологических параметров получения кислотоупорных плиток на

основе модифицированной полимерсиликатной композиции [178]. Ниже приведены основные технологические операции и параметры режимов, обеспечивающие получение кислотоупорной плитки с заданными характеристиками.

Приготовление модифицированной полимерсиликатной композиции: на начальном этапе подготавливается раствор полистирола в органическом растворителе и водный раствор АЦ; затем готовится смесь последовательным смешиванием жидкого стекла с раствором ацетата цинка (при частоте вращения барабана смесителя 600 об/мин в течение 2 мин) и раствором полистирола (при частоте вращения барабана смесителя 3000 об/мин в течение 3-4 мин); затем полученная эмульсия в течение 1,0-1,5 мин смешивается с предварительно подготовленной сухой смесью кремнефтористого натрия и кварцевого наполнителя; далее добавляется кварцевый песок (предварительно промытый и высушенный до влажности не более 1 %) и перемешивание производят с частотой вращения барабана смесителя 250- 400 об/мин в течение 1,5-2,0 мин.

Формование изделий может осуществляться двумя способами. По технологии виброуплотнения силикатнатриевая смесь укладывается в формы с последующим уплотнением на виброплощадке.

Наиболее эффективным методом производства мелкоштучных изделий на основе силикатнатриевых композиций является метод прессования. За счет прессования зерна наполнителя начинают группироваться таким образом, что связующее в пространстве между ними полностью переходит в ориентационно-упорядоченное пленочное состояние, следствием чего и является повышение физико-механических характеристик композита. На основании проведения расчетно-экспериментальных исследований в технологическом процессе получения полимерсиликатной плитки принят следующий режим прессования: давление прессования 20 МПа, время прессования 15 с. Увеличение давления прессования более 25 МПа и времени прессования более 15 с не приводит к значительному увеличению прочности композитов на основе модифицированного полимерсиликатного состава.

Распалубка изделий может осуществляться при достижении не менее 70 % проектной прочности, которую полимерсиликатные композиты набирают за 10 суток нормального твердения (изделия твердеют в течение 30 суток при температуре не ниже 10 °С). Экспериментально установлено, что наиболее рационально производить тепловую обработку изделий на основе модифицированных полимерсиликатных композиций при температуре не более 80 °С. С повышением температуры прочность и плотность изделий значительно снижается (на 20-30 %). В связи с чем, с целью ускорения набора прочности рекомендовано выдерживать изделия при  $T=60-80$  °С в течение 2 часов. Контроль качества изделий осуществляется в соответствии с требованиями ГОСТ 10181.1.

На основании полученных результатов предложена технологическая схема производства кислотоупорной плитки на основе модифицированной полимерсиликатной композиции (Приложение Ж). В состав технологической линии входит следующее основное оборудование: сушильная установка для кварцевого песка, смесители, дозаторы, гидравлический пресс, камера тепловой обработки. Для обеспечения работы технологической линии потребуются оператор БСУ, оператор пресса, оператор участка термообработки, рабочие производства.

Физико-механические и химические свойства кислотоупорной полимерсиликатной плитки (размером 200×200×20 мм), изготовленной в лабораторных условиях, методом прессования представлены в таблице 6.8.

Технико-экономическая эффективность получения кислотоупорной плитки на основе модифицированной полимерсиликатной композиции обусловлена использованием местных кварцевых наполнителей; изделия требуют тепловой обработки при температуре не более 80 °С, относительно керамических и шамотных кислотоупорных плиток, обжиг которых производится при высоких температурах 1000-1200 °С; обладает достаточно высокими эксплуатационными характеристиками; стоимость полимерсиликатной плитки несколько ниже (360-450 руб. за 1 м<sup>2</sup>) керамических и шамотных плиток (470-850 руб. за 1 м<sup>2</sup>), широко применяемых в настоящее время при строительстве предприятий и промышленных объектов (таблица 6.8).

Таблица 6.8 – Основные физико-механические и технико-экономические параметры кислотоупорных плиток

№ п\п	Наименование основных параметров	Показатели основных параметров плиток		
		Полимерсиликатная плитка	Плитка керамическая	Плитка шамотная
1	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	2200-2300	2100-2300	
2	Водопоглощение, % не более	4,5	4,5	6
3	Химическая стойкость (кислотостойкость), %, не менее	96	96	97
4	Прочность R <sub>сж</sub> / R <sub>изг</sub> , МПа, не менее	50/15	40/15	50/10
5	Морозостойкость, (количество циклов), не менее	15	15	15
6	Термическая стойкость, (количество теплосмен), не менее	2	2	2
7	Коэффициент размягчения, не менее	0,87	не нормируется	не нормируется
8	Устойчивость к действию грибов	Обладает фунгицидными свойствами	не нормируется	не нормируется
9	Температурная обработка при изготовлении, °С	60-80	1000-1200	1000-1200
10	Ориентировочная рыночная стоимость* за 1м <sup>2</sup> , руб.	360-450	470-540	680-850
* в соответствии с расчетом себестоимость изделий составляет 230-270 руб/м <sup>2</sup>				

Представленные в данном разделе рекомендации по технологии изготовления полимерсиликатного материала и новизна предлагаемых технических решений подтверждены выдачей патента РФ на изобретение (Приложение 3).

## ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ

1. Разработана ресурсо-энергосберегающая технология получения теплоэффективного гранулированного ТИМ с повышенной водостойкостью, которая заключается в комплексном использовании местных силицитов и применении энергоэффективных технологических режимов: одностадийного



способа получения СНС, вспучивания сырцовых гранул в условиях СВЧ нагрева без их предварительной сушки, что обеспечивается предлагаемым составом.

2. Разработаны составы легких бетонов на основе пористого силикатнатриевого заполнителя и ГЦПВ. Легкий бетон обладает достаточной прочностью при относительно низкой плотности. Определены рациональные технологические параметры получения теплоизоляционных и конструктивно-теплоизоляционных блоков на его основе. Изделия характеризуются плотностью  $\rho=415-620$  кг/м<sup>3</sup>, показателем теплопроводности  $\lambda=0,117-0,148$  Вт/(м·°С), прочностью  $R_{сж}=1,8-3,5$  МПа, морозостойкостью  $F=35$  (циклов), водостойкостью  $K_p=0,8$ . Технология получения стеновых блоков заключается в изготовлении пористого заполнителя, приготовлении бетонной смеси, формовании изделий и их сушкой при  $T=60-80$  °С.

3. Силикатнатриевые теплоизоляционные материалы и изделия по технико-экономическим показателям могут быть весьма конкурентоспособными и востребованными на строительном рынке. Ориентировочная рыночная стоимость гранулированного ТИМ составляет 1100-1280 руб/м<sup>3</sup>, стеновых блоков из легкого бетона на его основе 2050-2700 руб/м<sup>3</sup>.

4. Результаты исследования апробированы на технологической линии ОАО «Саратовский институт стекла» г. Саратова. Разработаны технологические регламенты на производство пористого силикатнатриевого заполнителя и стеновых изделий на его основе.

5. Разработаны рекомендации по рецептуре и технологии изготовления кислотоупорной полимерсиликатной плитки на основе модифицированного СНС. Относительно известных кислотоупорных плиток (керамических, шамотных) полимерсиликатная плитка представляет собой безобжиговое изделие. Разработанные рекомендации и новизна предлагаемых технических решений подтверждены выдачей патента РФ на изобретение.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально - теоретические исследования закономерностей процессов структурообразования и формирования свойств композитов на основе СНС, модифицированных цинксодержащими растворами, позволили расширить банк экспериментальных данных в области строительного материаловедения и развить методологические основы создания строительных силикатнатриевых материалов с комплексом заданных свойств.

### Итоги выполненного исследования

1. Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена эффективность модификации СНС растворами цинковой соли уксусной кислоты для получения силикатнатриевых строительных материалов с повышенной водостойкостью.

2. С привлечением физико-химических методов анализа (РФА, ИКС, ДТА и ПЭМ) изучен механизм взаимодействия водных растворов ацетата цинка и силиката натрия, который заключается в химическом соосаждении труднорастворимого гидроортосиликата цинка  $Zn_2SiO_4 \cdot H_2O$ , малорастворимой гидроокиси цинка  $\gamma-Zn(OH)_2$  на начальных этапах и образовании труднорастворимого метасиликата цинка  $ZnSiO_3$  при воздействии температур в области значений 440-450 °С. Выявлено, что побочным продуктом взаимодействия на начальных этапах, является ацетат натрия  $CH_3COONa \cdot mH_2O$ . Установлено, что отвердитель – кремнефтористый натрий  $NaSiF_6$  не влияет на характер образующихся комплексов. Выявлено, что растворы цинковой соли, способствуя выделению кремнегеля, оказывают влияние на кинетику твердения силикатнатриевых композиций с отвердителем.

3. Установлена взаимосвязь состава СНК и структурных параметров со свойствами. Выявлено, что для исследуемой системы в зависимости от содержания цинкосодержащего раствора в СНК характерны изменения диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ , что отражает перераспределение коллоидных структур на начальных этапах структурообразования СНК. Установлено, что характер

изменения величины  $\varepsilon$  соответствует характеру изменения прочности и водостойкости модифицированных образцов. Водостойкость образцов обусловлена фазовым составом. Прочностные свойства в исследуемой системе определяются содержанием геля кремниевой кислоты. Установлено, что с увеличением скорости перемешивания в процессе модификации СНС от 200 об/мин до 600 об/мин, уменьшается время (от 1,5 мин до 45 с) для достижения наиболее полного щелочного гидролиза цинковой соли в системе СНС. Установлены структурные изменения СНС при термохимической модификации. Показано, что синтез метасиликата цинка  $ZnSiO_3$  при нагреве модифицированных композиций до 450 °С может осуществляться за счет реакции аморфного  $SiO_2$  и окиси цинка  $ZnO$ , образование которой происходит за счет термического разложения цинковой соли  $Zn(O_2C_2H_3)_2$  и гидроксида цинка  $Zn(OH)_2$  в силикатнатриевой системе.

4. Исследованы зависимости свойств силикатнатриевых композитов (прочностных характеристик, водостойкости, биостойкости, теплотехнических характеристик, химической стойкости) от вида цинкосодержащего раствора и его количественного содержания в композициях. Установлено, что повышение водостойкости композитов на 20-28 % достигается при модифицировании СНС ацетатом цинка в виде растворов в пределах 2,1-3,6 % в пересчете на основное вещество. Установлено, что температурная обработка в области значений 440-450 °С приводит к более существенному повышению водостойкости (на 25-28 %), чем при низкотемпературном отверждении (на 20-23 %). Выявлено, что модифицирование СНС 24-28 % водными растворами ацетата цинка приводит к увеличению прочности композитов низкотемпературного отверждения на 20-30 %. Показано, что улучшение теплотехнических характеристик пористых гранул, вспученных при СВЧ нагреве (от  $\rho_n=350-390$  кг/м<sup>3</sup> до  $\rho_n=260-200$  кг/м<sup>3</sup>; от  $\lambda=0,082-0,1$  Вт/(м·°С) до  $\lambda=0,063-0,052$  Вт/(м·°С)), достигается модифицированием СНС 20 % водно-спиртовым раствором ацетата цинка. Обосновано использование в качестве спиртовой составляющей – этилового спирта. Выявлена различная стойкость модифицированных композиций к воздействию плесневых грибов

(от грибостойкости до фунгицидной активности). Биостойкие свойства объясняются наличием в композициях установленных цинкосодержащих соединений.

5. Разработаны эффективные рецептуры СНК и определены рациональные технологические параметры режимов, обеспечивающие получение силикатнатриевых материалов с комплексом заданных свойств при одновременном решении задачи снижения энергетических затрат. Оптимизированы составы для получения гранулированного теплоизоляционного материала на основе низко модульного СНС из местного силицита ( $R_{сж}=1,3-1,8$  МПа,  $K_p=0,89-0,92$ ,  $\rho_n=200-280$  кг/м<sup>3</sup>,  $\lambda=0,052-0,063$  Вт/(м<sup>0</sup>С),  $W=16-18$  %, обладает грибостойкостью), кислотоупорной плитки на основе товарного жидкого натриевого стекла ( $R_{сж}=50,2$  МПа,  $R_{изг}=15,3$  МПа,  $K_{xc}=0,85$ ,  $K_p=0,87$ , обладает фунгицидными свойствами). Рекомендованы составы для получения стеновых изделий в виде блоков из легкого бетона на основе пористого силикатнатриевого заполнителя и ГЦПВ ( $\rho=415-620$  кг/м<sup>3</sup>,  $\lambda=0,117-0,148$  Вт/(м<sup>0</sup>С),  $R_{сж}=1,8-3,5$  МПа,  $F=35$ ,  $K_p=0,8$ ).

6. Технико-экономическая эффективность производства строительных композитов на основе СНС, модифицированных цинкосодержащими растворами, обусловлена комплексом функциональных и эксплуатационных свойств изделий, комплексным использованием местных силицитов – опок в составах и относительной малой энергоемкостью технологического процесса получения (1,32-1,37 кг.у.т./м<sup>3</sup>).

7. Результаты исследования апробированы на технологической линии ОАО «Саратовский институт стекла» г. Саратова. Разработаны технологические регламенты на производство пористого силикатнатриевого заполнителя и стеновых изделий на его основе.

### **Рекомендации**

Область применения строительных материалов и изделий на основе предлагаемых модифицированных силикатнатриевых композиций: силикатнатриевого гранулята как засыпной утеплитель и заполнитель в легких бетонах; стеновых блоков – в малоэтажном строительстве для наружных несущих

и внутренних несущих стен, в многоэтажном строительстве для возведения самонесущих стен в каркасных зданиях; кислотоупорной плитки – при устройстве полов в зданиях с агрессивными средами.

Методы и подходы, используемые в диссертационном исследовании, направленные на получение силикатнатриевых строительных материалов с комплексом заданных свойств, могут быть рассмотрены и рекомендованы при проектировании составов лакокрасочных материалов, полифункциональных добавок и др.

### **Перспективы дальнейшей разработки темы**

Развитие вопросов модификации СНС соединениями, которые содержат ионы поливалентных металлов. Изучение механизмов модификации в зависимости от катиона металла с учетом модульности и плотности СНС. Изучение специфических свойств модифицированных силикатнатриевых систем (электрофизических параметров и др.) и установление их взаимосвязи со свойствами композитов различного функционального назначения. Проведение экспериментально-теоретических исследований, направленных на совершенствование составов и расширение номенклатуры изделий на основе модифицированных СНК, с учетом принципа региональности.

**Список сокращений и условных обозначений**

АЦ – ацетат цинка

АМД – активная минеральная добавка

ГЦПВ - гипсоцементно-пуццолановое вяжущее

ДТА - дифференциальный термический анализ

ЖС – жидкое стекло

ЖНС – жидкое натриевое стекло

ИКС – инфракрасная спектроскопия

ИТП – индукционный период твердения

КСМ - композиционные строительные материалы

$K_p$  – коэффициент размягчения

$K_{xc}$  – коэффициент химической стойкости

КН – кремнефтористый натрий

КС – конец схватывания

НС – начало схватывания

Н – наполнитель

ПЭМ - просвечивающая электронная микроскопия

РФА - рентгеноструктурный фазовый анализ

СНС – силикатнатриевое связующее

СВЧ – сверхвысокая частота

ТГА - термо-гравиметрический анализ

ТИМ – теплоизоляционный материал

ТО – тарельчатый окатыватель

ТР – технологический регламент

$S_{уд}$  - удельная поверхность

$\epsilon$  - диэлектрическая проницаемость

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Корнеев В.И. Жидкое и растворимое стекло / В.И. Корнеев, В.В Данилов. – СПб. : Стройиздат, 1996. – 216 с.
2. Григорьев П.Н. Растворимое стекло / П.Н. Григорьев, М.А. Матвеев. – М. : Промстройиздат, 1956 – 444 с.
3. ГОСТ 13078-81 Стекло натриевое жидкое. Технические условия / Межгосударственный стандарт. Изд. официальное. – М. : Стандартинформ, 2005. – 14 с.
4. Страхов А.В. Теплоизоляционные материалы на основе силикатнатриевого связующего, модифицированного активными минеральными добавками : дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05 / А.В. Страхов. – Волгоград, 2011. – 205 с.
5. Козлов Г.А. Технология и свойства пористого заполнителя на основе кремнистых пород для производства эффективной стеновой керамики : дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05 / Г.А. Козлов. – Ростов-на-Дону, 2015. – 157 с.
6. Тарасова И.Д. Низкотемпературный синтез жидкого стекла и получение теплоизоляционных материалов на его основе. канд. техн. наук : 05.23.05 / Тарасова И.Д. – Белгород, 2005. – 167 с.
7. Радаев С.С. Применение опалового сырья в производстве строительных материалов: монография / С.С. Радаев, К. С. Иванов, Н. К. Иванов. – Тюмень : ИПК ТГАСУ, 2009. – 111с.
8. Кудяков А.И. Зернистый теплоизоляционный материал на основе модифицированной жидкостекольной композиции: монография / А.И. Кудяков, Н.А Свергунова., М.Ю. Иванов. – Томск : Изд-во Том. гос. архит.-строит. ун-та, 2010. – 204 с.
9. Брыков А. С. Силикатные растворы и их применение: учеб. пособие. – СПб. : СПбГТИ(ТУ), 2009. – 54 с.
10. Сычев М.М. Неорганические клеи. – 2-е изд., перераб. и доп. – Л. : Химия, 1986. – 152 с.

11. Тотурбиев Б.Д. Строительные материалы на основе силикат-натриевых композиций. М. : Стройиздат, 1988. – 208 с.
12. Рыжков И.В. Физико-химические основы формирования свойств смесей с жидким стеклом / И.В. Рыжков, В.С. Толстой. – Харьков: Вища школа, 1975. – 140 с.
13. Тагер А.А. Физико - химия полимеров : учеб. пособие для студ. хим. спец. вузов / А.А. Тагер. – 2-е изд. – М. : Химия, 1968. – 536 с.
14. Глуховский В.Д. Грунтосиликаты. – Киев : Государственное издательство литературы по строительству и архитектуре УССР, 1959. – 128 с.
15. Никонова Н.С. Химическая энциклопедия. Том 1 // М. : Большая российская энциклопедия, 1992.– 639 с.
16. Малявский Н.Н. Щелочносиликатные утеплители. Свойства и химические основы производства / Н.Н. Малявский // Российский химический журнал (Журнал Рос. хим. общ-ва им Д.И. Менделеева). – 2003. – XLVIII. – №4. – С. 39-45.
17. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. – М. : Химия, 1975 – 512 с.
18. Main V.R. The viscosity of aqueous solutions of the silicates of soda // J.Phys.chem. – 1926. – V.30 – p. 535.
19. Ветрова Г.А. Изменение физико-химических свойств водных растворов силиката калия при их старении. / Г.А. Ветрова, И.В. Чёрная // Доклады Львовского политехнического института. Химия и химическая технология. Львов – Т. 6. – Вып. 1,2. – 1960. – С. 18-25.
20. Матвеев М.А. Зависимость плотности водных растворов щелочных силикатов от их состава / М.А Матвеев, А.И. Рабухин // Стекло и керамика. – 1961. – № 6. – С. 12-13.
21. Матвеев М.А. Исследование сжимаемости жидких стекол / М.А Матвеев, А.И. Рабухин // «Журнал прикладной химии». – 1961. – Т.34 – Вып.7. – С. 1486-1490.



22. Матвеев М.А. К механизму вязкого течения и проводимости жидких стекол / М.А. Матвеев, А.И. Рабухин // «Журнал прикладной химии». – 1962. – Т.35 – №6 – С. 1254-1255.
23. Матвеев М.А. О строении жидких стекол / М.А. Матвеев, А.И. Рабухин // Журнал Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева. – 1963. – Т. 8. – № 2. – С. 205-210.
24. W. - A. Buckermann, W. Müller - Warmuth, G. H. Frischat A further <sup>29</sup>Si MAS NMR study on binary alkali silicate glasses // Glastechn. – 1992 – Ber. 65. – P. 18 - 21.
25. Harman R.W. Aqueous solutions of sodium silicates. Part 8. General summary and theory of constitution. Sodium silicates as colloidal electrolytes // J. Phys. chem. – 1928. – V. 32. – № 1– P. 44-60.
26. Harman R.W. Aqueous solutions of sodium silicates. Preparation and electrical conductivity // J. Phys. chem. – 1925. – V. 29. – P. 1155-1168.
27. Harman R.W. Aqueous solutions of sodium silicates. Part 4. Hydrolysis // J. Phys. chem. – 1926. – V. 30. – P. 1100-1110.
28. Ukihashi H. Study on elektrik conductivity of sodium silicate aqueous solutions // Bull. Chem. Soc. Japan – 1957. – V. 30. – № 4. – P. 414–435.
29. Ukihashi H. Study on elektrik conductivity of sodium silicate solutions // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1956. – V. 29. – P. 537–559.
30. Thilo E., Kruger G.Z. Elektrochemie.Ber.Bunsens // Physik.Chem. – 1957. – Bd.6. – №1 – P. 24-35.
31. Тило Е. Химия и технология полимеров // Мат. Межд. Симп. по макромолекулярной химии – М. : Иностран. Лит-ра, 1960. – №7-8. – С.73-77.
32. Иванов Н. К., Арбузов А. М., Максимова И. П. Полимеризация силикатных анионов в водных растворах // Журнал прикладной химии. – 1978. – Т. 51. – №3 – С. 572–577.
33. Айлер Р. Коллоидная химия кремнезёма и силикатов : в 2 ч. / Р.К. Айлер. – М. : Мир, 1982. – 1127 с.

34. Svensson, I.L., Sjoberg, S., Ohman, L.O. Polysilicate equilibria in concentrated sodium silicate solutions // J. Chem. Soc., Faraday Trans. – 1986. – V.82 – P. 3635-3646.
35. Roggendolf H., Boeschel D., Trempler J.J. Non-Cryst. Sol. – 2001– P. 293-295
36. Соломатов В.И. Полиструктурная теория композиционных строительных материалов / В.И. Соломатов, В.Н. Выровой, А.Н. Бобрышев и др. – Ташкент : Изд-во ФАН, 1991 – 342 с.
37. Системный анализ, теории идентификации и управления в строительном материаловедении: монография / И.А.Гарькина, А.М.Данилов, Ю.А. Соколова; под ред. профессора Данилова А.М. – М. : Палеотип, 2008. – 240 с.
38. Строительное материаловедение: Учеб. пособие для строит. спец. вузов / И.А. Рыбьев – 2-е изд., испр. – М. : Высшая школа, 2004 – 701 с.
39. Иващенко Ю.Г. Структурообразование, свойства и технология модифицированных фурановых композитов: дисс. ... д-ра техн. наук : 05.23.05 / Ю.Г. Иващенко. – Саратов, 1998. – 602 с.
40. Баженов Ю.М. Конструирование структур современных бетонов: определяющие принципы и технологические платформы / Ю.М. Баженов, Е.М. Чернышов, Д.Н. Коротких // Строительные материалы. – 2014. – № 3. – С. 6–14.
41. Соломатов В.И. Кластеры в структуре и технологии композиционных строительных материалов / В.И. Соломатов, А.П. Бобрышев, А.П. Прошин // Известия вузов. Строительство и архитектура – 1983. – № 4. – С. 56-61.
42. Korolev E.V. Mixture of the Reaction Products during Hardening of the Water Glass Radiation-Protective Composites / E.V. Korolev, A.N. Grishina // Advanced Materials Research. – 2013. – Vol. 746. – P. 289-292.
43. Соломатов В. И. Строительные биотехнологии и биокомпозиты / В. И. Соломатов, В. Д. Черкасов, В. Т. Ерофеев. – М. : Изд-во МИИТ, 1998. – 165 с.

44. Баженов Ю.М. Модифицированные высококачественные бетоны: монография / Ю.М. Баженов, В.С. Демьянова, В.И. Калашников. – М.: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2006. – 368 с.
45. Прошин А. П. Строительные растворы и бетоны для защиты от радиации : монография / А. П. Прошин, П. Г. Комохов и др. – Пенза : ПАУ, 2005. – 289 с.
46. Лесовик В.С. Ячеистые бетоны на композиционных вяжущих: монография / В.С. Лесовик, Л.А. Сулейманова, А.Г. Сулейманов. – Белгород : Изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2010. – 172 с.
47. Габидуллин М.Г. Моделирование и оптимизация составов клинкерного кирпича на основе модифицированной легкоплавкой глины / М.Г. Габидуллин, Р.М. Гильфанов, А.А. Миндубаев, Р. З. Рахимов // Строительные материалы. – 2013 – № 4. – С. 26-29
48. Рахимова Н.Р. Свойства цементного камня с добавками глиниста / Н.Р. Рахимова, А.Р. Гайфуллин, Р.З. Рахимов // Строительные материалы. – 2015 – № 5. – С. 24-26
49. Строительные материалы вариативно-каркасной структуры : монография / Е.В. Королев, Ю.М. Баженов, В.А. Смирнов ; Министерство образования и науки Российской Федерации, ФГБОУ ВПО «Московский государственный строительный университет». – Москва : МГСУ, 2011. – 304 с.
50. Гарькина И.А. Преодоление неопределенностей целей в задаче многокритериальной оптимизации на примере разработки сверхтяжелых бетонов для защиты от радиации / И.А. Гарькина, А.М. Данилов, Е.В. Королев, В.А. Смирнов // Строительные материалы. – 2006. – № 9. Сер. Наука. – № 8. – С. 23–26.
51. Danilov A., Garkina I. Systems approach to the modeling and synthesis of building materials // Contemporary Engineering Sciences. – 2015. – Vol. 8. – № 5. – P. 219-225.
52. Селяев В.П. Полимербетоны: монография / В.П. Селяев, Ю.Г. Иващенко, Т.А. Низина. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2016. – 284 с.

53. Хозин В. Г. Усиление эпоксидных полимеров / В. Г. Хозин. – Казань: БИК «Дом печати», 2004. – 446 с.
54. Хрулев В.М. Полимерсиликатные композиции в строительстве / Хрулев, В.М. // Научный обзор. – УФА:ТАУ. – 2002. – 76 с.
55. Селяев В.П. Композиционные строительные материалы каркасной структуры: монография / В.П. Селяев, В.И. Соломатов, В.Т. Ерофеев. – Саранск : Изд-во Мордов. ун-та, 1993. – 167 с.
56. Абдрахимов В.З. Использование жидкого стекла и техногенного сырья в производстве огнеупорных водостойких теплоизоляционных материалов / В.З. Абдрахимов, В.З. Семенычева, И.В. Ковкое, Д.Ю. Денисов, В.А. Куликов, Е.В. Вдовина // Огнеупоры и техническая керамика. – 2011. – № 3. – С. 29-35.
57. Королев Е.В. Модель структуры жидкостекольных композиционных материалов специального назначения / Е.В. Королев, А.Н. Гришина // Региональная архитектура и строительство. – 2010. – № 2. – С. 14-19.
58. Гришина А.Н. Жидкостекольные строительные материалы специального назначения: монография / А.Н. Гришина, Е.В. Королев. – М. : МГСУ, 2015. – 222 с.
59. Grishina A.N. Products of reaction between barium chloride and sodium hydrosilicates: examination of composition / A.N. Grishina, E.V. Korolev, A.B. Satuykov // Advanced Materials Research. High Technology. Research and Applications. – 2014. – P.347-351
60. Иващенко Ю. Г. Инновационные теплоизоляционные материалы на основе силикатнатриевых композитов / Ю. Г. Иващенко, И. Л. Павлова, А.В. Страхов, Н.А. Иващенко, М.П. Кочергина, Н.В. Хаюк // Ресурсоэнергоэффективные технологии в строительном комплексе региона : сб. науч. тр. по материалам Междунар. науч.-практ. конф. СГТУ. – Саратов: СГТУ, – 2013. – С. 189-190.
61. Иващенко Ю.Г. Свойства силикатнатриевого связующего, полученного на основе силицитовых пород методом гидротермального синтеза /

Ю.Г. Иващенко, А.В. Страхов // Вестник СГТУ. Серия: Архитектура и строительство. – 2010. - Выпуск 4(49) - С. 193-200.

62. Кудряков А.И. Стеновые теплоизоляционные материалы и изделия из наполненных пеностекольных композиций : монография / А.И. Кудряков, С.А. Белых, Т.А. Лебедева; под ред. А.И. Кудрякова. – Томск : Изд-во Том. гос. архит.-строит. ун-та, 2016. – 192 с.

63. Лотов В.А. Применение модифицированного жидкостекольного вяжущего в производстве строительных материалов / В.А. Лотов, Ш.А. Хабибулин // Строительные материалы. – 2015. – № 1. – С. 73-77

64. Малявский Н.И., Душкин О.В., Великанова Н.В. Новые способы модифицирования цинком щелочно-силикатных пеноматериалов // Вестник МГСУ. 2007. № 1. С. 167–169.

65. Сидоров В.И. Получение низкоосновных силикатов некоторых переходных металлов методом осаждения / В.И. Сидоров, Н.И. Малявский, Б.В. Покидько // Вестник МГСУ. 2007. № 1. С. 163–166.

66. Старовойтова И.А. Влияние модифицирующих добавок на свойства гибридных связующих на основе полиизоцианата и полисиликата натрия / И.А. Старовойтова, В.Г. Хозин, Н.А. Пилипенко, Р.А. Халикова // Известия КГАСУ, 2011 – № 2 (16). – С. 229-234

67. Радина Т.Н. Влияние режима термообработки на свойства зернистого материала / Т.Н. Радина, Н.А. Свергунова // Актуальные проблемы современного строительства: тезисы докладов международной научно-технической конференции. Часть 1. – Пенза : ПГУАС, 2005. – С. 191

68. Тихомирова И. Н. Влияние силикатного модуля жидкого стекла на свойства вяжущих материалов // И.Н. Тихомирова, Т. В. Скорина // Строительные материалы. - 2009. – № 12 – 4 с.

69. Кудрявцев П.Г., Вольхин В.В. Золь-гель процессы и некоторые его технологические приложения, золь-гель процессы получения неорганических материалов: тез. докл. семинара // Пермь, 1991. – С. 3–5.

70. Фиговский О.Л. Жидкое стекло и водные растворы силикатов, как перспективная основа технологических процессов получения новых нанокomпозиционных материалов / О.Л. Фиговский, П.Г. Кудрявцев // Инженерный вестник Дона. – 2014. – №2 – URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2014/2448](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2014/2448).

71. Кудрявцев П.Г. Наноматериалы на основе растворимых силикатов: монография / П.Г. Кудрявцев, О.Л. Фиговский. – Издательство LAP Lambert Academic Publishing. – 2014. – 165 с.

72. Vail J.G. Soluble Silicates Reinhold // New York. – 1952 – V.1,2.

73. Глинка Н.Л. Общая химия : учебное пособие для нехим. спец.вузов / Глинка Н.Л.; Ред. Рабинович В.А. – 25-е изд., исправл. – Ленинград : Ленингр. отд-ние, 1986. – 719 с.

74. Болдырев А. И. Физическая и коллоидная химия / А. И. Болдырев. – М. : Высшая школа, 1983 – 408 с.

75. Гришина А.Н. Структурообразование и свойства композиции «жидкое стекло-хлорид бария» для изготовления радиационно-защитных строительных материалов / А.Н. Гришина, Е.В. Королев // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Строительство и архитектура. – 2009. – № 4. – С. 70-77.

76. Жигулина А.Ю. Изучение реологических свойств растворов жидкого стекла / А.Ю. Жигулина, С.А. Мизюряев // Актуальные проблемы в строительстве и архитектуре. Образование. Наука Практика Тез. докл. региональной 59-й научно-технич. конф. – Самара, 2002. – С. 181.

77. Жигулина А. Ю. Жаростойкий бетон с заполнителями на основе силикатнатриевой композиции // Актуальные проблемы в строительстве и архитектуре. Образование. Наука Практика Тез. докл. 60-й юбилейной региональной научно-технич. конф. по итогам НИР СамГАСА за 2002 г. – Самара, 2003. – С. 157-159.

78. Ржаницын Б. А. Химическое закрепление грунтов в строительстве / Б. А. Ржаницын – М.: Стройиздат, 1986. – 263 с.

79. Горлов Ю. П. Технология теплоизоляционных и акустических материалов и изделий / Ю. П. Горлов – М. : Высшая школа, 1989. – 384 с.
80. Тарасова А.П. Жаростойкие вяжущие на жидком стекле и бетоны на их основе / А.П. Тарасова. – М. : Стройиздат, 1982. – 133 с.
81. Борсук П.А. Жидкие самотвердеющие смеси / П.А. Борсук, А.М. Лясс. – М.: Машиностроение, 1979. – 255 с.
82. Read G.W. Advances in technology of corrosion resistant silicate mortare / G.W. Read, P.M. Veater . – Corrosion. – 1973. – vol. № 7. – P. 285-289.
83. Лагутин И.И. Взаимодействие между компонентами кислотоупорной замазки (цемента) / И.И. Лагутин. – Химстрой, 1934. – № 3. – С. 3—15.
84. Эйтель В. Физическая химия силикатов. – М.: Иностран. лит., 1962, – 362 с.
85. Лагутин И. И. Взаимодействие между компонентами кислотоупорной замазки (цемента) / И. И. Лагутин. – Химстрой. – 1934. – №3.
86. Балалаев Г. А. Кислотоупорный бетон и его применение в промышленности: монография / Г. А. Балалаев. - М. : Госхимтехиздат, 1939 – 268 с.
87. Балалаев Г. А. Силикатные химстойкие материалы и их применение в промышленности: монография / Г. А. Балалаев. – Л. : ВСНИТО, 1940. – 35 с.
88. Клинов И. Я. К вопросу о поведении силикатных замазок в некоторых агрессивных средах / И. Я. Клинов, Д. И. Сычев // Коррозия и борьба с ней. – 1938. – № 5 - 6.
89. Жилин А. И. Получение кислотоупорного цемента из пылевидного кварца / А. И. Жилин // Цемент, 1938. – №2.
90. Пшеницын П. А. Бетон и дамит [Текст]/ П. А. Пшеницын // Строительные материалы, 1932. – №4.
91. Домбровская Н.С. О взаимодействии жидкого стекла т кремнефтористого натрия в кислотоупорных цементах / Н. С. Домбровская, М. Р. Мительман // Журнал прикладной химии, 1953. – т. XXVI. – Вып. 9.

92. Москвин В. М. Кислотоупорный бетон : монография / В. М. Москвин. – М. : Л., 1935. – 187 с.
93. Матвеев М. А. Новый кислотоупорный материал / М. А. Матвеев, М.И. Бабушкина // Строительные материалы. – 1963. – №11 – С. 32-33.
94. Матвеев М.А. Термодинамическое исследование диссоциации кремнефтористого натрия и его раствора в щелочном силикате / М.А. Матвеев, В.П. Дятлова // Журнал физической химии. – 1954. – №10. – С. 39-42.
95. ГОСТ 25246-82 Бетоны химически стойкие. Технические условия / Государственный Стандарт СССР. Изд. официальное. Госстрой СССР – М. : Издательство стандартов, 1986.
96. Mohan R.V. Sodium and potassium silicate based acid resistant cements/ R.V. Mohan, R.S. Srinivasan, R.G. Gupta. - Indian Stand.Inst. Bull., 1973. – vol. 25. – № 9. – P. 371-376.
97. Зарубин Д.П. Роль гетерофазного гидролиза фторсиликата натрия в жидком стекле при твердении кислотоупорного цемента: диссертация... кандидата химических наук: 05.17.11 / Д.П. Зарубин. – Москва, 1984. – 261 с.
98. Зарубин Д.П. О химическом и фазовом составе кислотостойкого цемента и его коррозионной стойкости / Д.П. Зарубин, А.И. Зякин, Ю.И. Нянюшкин // Сб. Противокоррозионная защита в химической промышленности. – М. : НИИТЭХим, 1981. – С. 125-132.
99. Субботкин М.И. Кислотоупорные бетоны и растворы на основе жидкого стекла / М.И. Субботкин, Ю.С. Курицына – М. : Стройиздат, 1967. – 135 с.
100. Шульце В. Растворы и бетоны нецементных вяжущих / В. Шульце, В. Тишер, В.П. Эттель. – М. : Стройиздат, 1990. – 240 с.
101. Нянюшкин Ю.И. Противокоррозионная защита: обзор. информ. / Ю.И. Нянюшкин, Ф.И. Анацкий. – М. : НИИТЕХМ, 1983. – 40 с.
102. Пат. 2098379 Российская Федерация, МПК, С 04 В 28/24, С 04 В 111/20/. Теплоизоляционный состав / Быкова Э.В., Коршунова Г.Х. – № 94001982/03; заявл. 21.01.94; опубл. 10.12.97.



103. Пат. 2531078 Российская Федерация, С2, МПК, С 04 В 28/26, 4 В 38/00 С 04 В 111/20, С 04 В 111/40. Смесь для получения теплоизоляционного материала / Тотурбиев Б.Д., Мантуров З.А., Тотурбиев А.Б., Черкашин В.И.; заявитель и патентообладатель ФГБУ науки Институт геологии Дагестанского научного центра российской Академии Наук. – № 2013100433/03; заявл. 09.01.2013; опубл. 20.10.2014, Бюл. № 29. – 4 с.

104. Пат. 2148044 Российская Федерация, МПК, С 04 В 28/26, С 04 В 38/02. Композиция для изготовления ячеистого материала / Гаркави М.С., Оглоблина Е.А., Шишкин В.И., Якубов В.И. – № 98115696/03; заявл 10.08.1998.; опубл. 27.04.2000; – 14 с.

105. Пат. 2317961 Российская Федерация, С1, МПК, С 04 В 28/26. Сырьевая смесь для изготовления теплоизоляционно-конструкционного материала / Лебедева Т.А., Белых С.А. Малунова В.М. и др.; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Братский государственный университет». – № 2006124936/0; заявл. 11.07.2006; опубл. 27.02.2008, Бюл. №6. – 4 с.

106. Соломатов В.И. Химическое сопротивление композиционных строительных материалов / В.И. Соломатов, В.П. Селяев. – М.: Стройиздат, 1987 – 264 с.

107. Бобрышев А.Н. Прочность эпоксидных композитов с дисперсными наполнителями: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / А.Н. Бобрышев. – Л, 1983. – 20 с.

108. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Учебник для вузов / Ю.Г. Фролов – М. : Химия, – 1982. – 400 с.

109. Ходаков Г.К. Тонкое измельчение строительных материалов / Г.К. Ходаков. – М: Стройиздат, 1972 – 239 с.

110. Соломатов В.И: Армополимербетон в транспортном строительстве / В. И. Соломатов, Л. М. Масеев, Л. Ф. Кочнева; Под ред. В.И. Соломатова. – М. : Транспорт, 1979. – 232 с.

111. Соломатов В.И. Технология полимербетонов и армополимербетонных изделий / В.И Соломатов – М. : Стройиздат, 1984. – 144 с.

112. Дрозд А.П. Структурообразование и свойства высоконаполненных силикатопolyмерных композиций: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05/ А.П. Дрозд. – Днепропетровск, 1988. – 16 с.

113. Брык М.Т. Деструкция наполненных полимеров / М.Т. Брык М. : Химия. – 1989. – 192 с.

114. Желтов П.К. Особенности структурообразования и деградации фурановых композитов: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / П.К. Желтов. – Саратов, 1996. – 19 с.

115. Иващенко Ю.Г. Структура и свойства полимербетона ФАМ с термохимически модифицированными наполнителями: автореф. дис. ... канд. техн. наук.: 05.23.05 / Ю.Г. Иващенко. – М.: 1980. – 19 с.

116. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. – М.: Изд. МГУ, 1960. – 255с.

117. Ракчеев А.Д. Новые физико-химические методы изучения минералов, горных пород и руд: справочник / А.Д. Ракчеев. – М. : Недра, 1989. – 230 с.

118. Сурнин А.А. Структура и свойства модифицированных жидкостекольных композиций с активными минеральными наполнителями: автореф. дисс. ... канд. техн. наук.: 05.23.05 / А.А. Сурнин. – Саратов, 1996. – 19 с.

119. Зобкова Н.В. Легкие кремнеземсодержащие заполнители на основе жидкостекольных композиций: автореф. дисс. ... канд. техн. наук.: 05.23.05 / Н.В. Зобкова. – Саратов, 2000. – 16 с.

120. Древо И.Б. Теплоизоляционные материалы на основе модифицированного жидкого стекла с повышенной водостойкостью: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05/ И.Б. Древо. – Саратов, 2003. – 18 с.

121. Свергунова Н.А. Зернистый теплоизоляционный материал на основе высокомодульной жидкостекольной композиции из микрокремнезема: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Н.А. Свергунова. – Томск, 2007. – 22 с.

122. Иванов М.Ю. Зернистый теплоизоляционный материал на основе модифицированной жидкостекольной композиции: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / М.Ю. Иванов. – Братск, 2007 – 22 с.

123. Лебедева Т.А. Ячеистые стеновые материалы на основе минерализованных пен из жидкого стекла: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Т.А. Лебедева. – Братск, 2004 – 20 с.

124. Генералов Б.В. Бисипор – новый эффективный минеральный утеплитель / Б.В. Генералов, О.В. Крифукс, Н.И. Малявский // Строительные материалы. – 1999. – № 1. – С. 7–8.

125. Мастики, полимербетоны и полимерсиликаты : науч. обзор / В.В. Патуроев и др.; под ред. В.В. Патуроева и И.Е. Путляева. – М. : Стройиздат, 1975. – 291 с.

126. Кайгородова И.К. Полимерсиликатные композиции для защиты от коррозии и выравнивания поверхности железобетонных конструкций / И.К. Кайгородова, Н.А. Машкин, В.М. Хрулев, Г.Н. Шибаета // Применение пластмасс в строительстве и городском хозяйстве. Тез. докл. междунар. науч.-техн. конф. – Харьков: Акад. городск. хоз-ва, 1996, – С. 57.

127. Старостин Г.Г. Модифицированные жидкостекольные композиции с активными бинарными наполнителями / Г.Г. Старостин, А.А. Сурнин // Эффективные материалы и конструкции для сельскохозяйственного строительства: Международн. Сборник научных трудов – Новосибирск: НГАУ, 1995. – С.113-114.

128. Махмудов Ш.М. Водосолестойкость полимерсиликатных растворов / Ш.М. Махмудов, С.А. Алимов // Эффективные материалы и конструкции для сельскохозяйственного строительства. Междунар. сборн. научн. трудов. – Новосибирск: НГАУ, 1995. – С.113-114.

129. Агафонов Г.И. Лакокрасочные материалы без растворителей и покрытия на их основе / Г.И. Агафонов, Э.Ф. Ицко и др. – Л. : Химия, 1985. – С. 49-51.

130. Хрулев В. М. Синтетические клеи и мастики (применение в строительстве). – М.: Высшая школа, 1970. – 367 с.

131. Патуроев В.В. Технология полимербетонов. – М.: Стройиздат, 1976, – 159 с.

132. Иващенко Ю.Г. Применение модификаторов на основе соединений акриловой и стирольной групп для повышения технологических и эксплуатационных показателей строительных материалов на основе жидкого стекла / Ю.Г. Иващенко, А.А. Сурнин, И.Л. Павлова // Композиционные строительные материалы, теория и практика: Тез. докл. ПГАСА. – Пенза, 2000. – С. 96-98.

133. Кудрявцев П.Г. Наноструктурированные материалы, получение и применение в строительстве / П.Г. Кудрявцев, О.Л. Фиговский // Нанотехнологии в строительстве. – 2014. – Т. 6. – № 6. – С. 27–45.

134. Павлова И.Л. Строительные композиты на основе силикатонатриевых связующих, модифицированных акрил- и стиролсодержащими добавками: автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05 / И.Л. Павлова. – Саратов, 2004. – 16 с.

135. Фомин Р.В. Строительные композиты на основе жидкого стекла с модифицирующей добавкой полимера акриламида: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Р.В. Фомин – Саратов, 2003. - 16 с.

136. Усова Н.Д. Композиционные строительные материалы на основе синтезированных гидросиликатов кальция и шламов водоочистки : автореферат дис. ... канд. техн. наук : 05.17.11, 05.23.05 : защищена 27.03.2012 / Н. Т. Усова. – Томск, 2012. – 21 с.

137. Сидоров В.И. Использование модифицированного жидкого стекла для получения водостойких утеплителей методом холодного вспенивания / В.И. Сидоров, Н.И. Малявский, Б.В. Покидько // Известия вузов. Строительство. – 2002. – № 8. – С. 27–28.

138. Еремина Н.В. Огнезащитные композиции на основе жидкого стекла и механически активированных оксидов алюминия и магния: автореф. ... дис. на канд. техн. наук / Н. В. Еремина. – Томск, 2007 – 20 с.

139. Чмель А.Е. Неорганические материалы. – Изв. АН СССР, 1996. – Т. 32. – с. 356-360.

140. Фиговский О.Л., Кудрявцев П.Г. Нанокompозитные органоминеральные гибридные материалы // Инженерный вестник Дона, 2014, №2 URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2014/2476](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2014/2476).

141. Вассерман И. М. Химическое осаждение из растворов. Ленинград: Химия, 1980. 208 с.

142. Логанина В.И. Структура и свойства синтезированных алюмосиликатов / В.И. Логанина, С.Н. Кислицына, М.А. Садовникова // Строительные материалы. – 2014. – №4. – С. 87-89.

143. Мелихов И.В. Сокристаллизация / И.В. Мелихов, М.С. Меркулова – М. : Химия, 1975. – 297 с.

144. Некрасов Б.В. Основы общей химии: в 2 т. / Б.В. Некрасов. – Изд. Ленинград : Химия, 1973. – Т. 2. – 688 с.

145. Лидин Р.А. Константы неорганических веществ. Справочник / Р.А. Лидин, Л.Л. Андреева, В.А. Молочко. – М. : Дрофа, 2006. – 691 с.

146. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. – М. : Химия, 1989. – 447 с.

147. Иващенко Ю.Г. Силикатнатриевые композиты, модифицированные цинкосодержащими соединениями / Ю.Г. Иващенко, И.Л. Павлова, М.П. Кочергина // Сборник научных трудов по материалам Международной научно-практической конференции «Ресурсоэнергоэффективные технологии в строительном комплексе региона». – Саратов: СГТУ, – 2014. - С. 44-48.

148. Плюснина И. И. Инфракрасные спектры силикатов. – Москва : Изд-во Моск. ун-та, 1967. – 189 с.

149. Шрайнер Р. Идентификация органических соединений: Пер. с англ. / Р. Шрайнер, Р. Фьюзон, Д. Кёртин, Т. Моррилл – М. : Мир, 1983. – 704 с.

150. Задов А.Е. Вяжущие композиции на основе жидкого стекла и ацетатов этиленгликоля: автореферат дис... канд. техн. наук: 05.17.11 / А.Е. Задов. – Ленинград, 1991. – 20 с.

151. Лазарев А. Н. Колебательные спектры и строение силикатов. – Л.: Наука, 1968. – 347 с.

152. Шабанова Н. А. Золь-гель технологии. Нанодисперсный кремнезем / Н. А. Шабанова, П. Д. Саркисов. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 328 с.
153. Иващенко Ю.Г. Роль цинкосодержащих модифицирующих добавок в формировании структуры силикатнатриевых композиционных материалов / Ю.Г. Иващенко, И.Л. Павлова, М.П. Кочергина // Инженерный вестник Дона. - 2015. – №2. – ч.2. – [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2p2y2015/3012](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2p2y2015/3012).
154. Иващенко Ю.Г. Структурообразование силикатнатриевого связующего, модифицированного водным раствором ацетата цинка / Ю.Г. Иващенко, И.Л. Павлова, М.П. Кочергина // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. – 2016. – Вып. 43(62). – С. 66-77.
155. Иващенко Ю.Г. Повышение заданных свойств силикатнатриевых композитов, модифицированных цинкосодержащими органическими соединениями / Ю.Г. Иващенко, И.Л. Павлова, М.П. Кочергина // Национальная ассоциация учёных (НАУ). Ежемесячный научный журнал. – 2015. – № 1 (6). – С. 116-118.
156. Иващенко Ю.Г., Смилевец О.Д., Хаюк Н.В., Варламов О.В., Кротова У.А. Анализ минеральных ресурсов Саратовской области и перспективы их использования для строительных целей / Ю.Г. Иващенко, О.Д. Смилевец, Н.В. Хаюк, О.В. Варламов., У.А. Кротова // Журнал «Недра Поволжья и Прикаспия». – 2008. – №54. – С. 46-52.
157. Соломатов В.И. Термохимическое модифицирование наполнителей композиционных полимерных материалов / В.И. Соломатов, Ю.Г. Иващенко, Ю.Н. Мишурин, И.В. Хомяков, П.К. Желтов // Журнал «Механика композиционных материалов». – 1984. – №3. – С.55-559.
158. Пат. 2220928. Российская Федерация, МПК С 04 В 28 / 26. Сырьевая смесь и способ получения гранулированного теплоизоляционного материала / Радина Т.Н., Иванов М.Ю.; заявл. 29.04.2002; опубл.10.01.2004, Бюл. № 1. – 6 с.
159. Пат. 2246463. Российская Федерация, МПК С 04 В 28 / 26. Сырьевая смесь и способ получения зернистого теплоизоляционного материала /

Кудряков А.И., Радина Т.Н., Иванов М.Ю.; заявл. 22.10.2003; опубл. 20.02.2005, Бюл. № 5. – 5 с.

160. Пат. 24243214. Российская Федерация, МПК С 04 В 38 / 00, С 04 В 28/26, С 04 В 111/40. Композиция для изготовления теплоизоляционного материала / Иващенко Ю.Г., Павлова И.Л., Страхов А.В и др.; № 2009145193/03; заявл. 08.12.2009; опубл., 20.07.2011, Бюл.№ 20. – 8 с.

161. Пат. 2257358. Российская Федерация, МПК С 04 В 28 / 26. Сырьевая смесь и способ получения гранулированного теплоизоляционного материала / Кудряков А.И., Радина Т.Н., Иванов М.Ю.; № 2004109729/03; заявл. 30.03.2004; опубл. 27.07.2005, Бюл.№ 21. – 5 с.

162. Иващенко Ю.Г. Механизм взаимодействия кремнеземсодержащего модификатора с водными растворами щелочных силикатов / Ю.Г. Иващенко, И.Л. Павлова, Н.В. Зобкова // Современные проблемы строительного материаловедения: Материалы седьмых академических чтений РААСН. – Белгород : БелГТАСМ, 2001. – Ч. 1. – С. 153–155.

163. Иващенко Ю.Г. Энергоэффективный строительный материал на основе опоковидного силицита / Ю.Г. Иващенко, А.В. Страхов, Н.А. Иващенко // Энергосбережение в Саратовской области. – Саратов, 2009 – №3 (37) – С. 17-19.

164. Лыков А. Л. Теория сушки. – М.: «Энергия», 1968. – 472 с.

165. Иващенко Ю.Г. Теплоизоляционные материалы на основе минерально-сырьевой базы Поволжского региона / Ю.Г. Иващенко, И.Л. Павлова, М.П. Кочергина // Журнал «Научное обозрение». – 2015. – №10. – С. 131-135.

166. Краткая химическая энциклопедия. / Ред. кол. И.Л. Кнунянц и др. - М.: Советская энциклопедия, 1965. Т.4. - 555 с.

167. Ю.Г. Иващенко. Жидкостекольные композиционные материалы, модифицированные полистиролом / Ю.Г. Иващенко, И.Л. Павлова, М.П. Кочергина // Материалы Всерос. науч.-техн. конф. - Саранск: изд-во Мордов. ун-та, 2014. - С. 30–33.

168. Строгано, В.Ф. Биоповреждение строительных материалов /В.Ф. Строганов, Е.В. Сагадеев // Строительные материалы. – 2015. – №5. – С. 5–9.

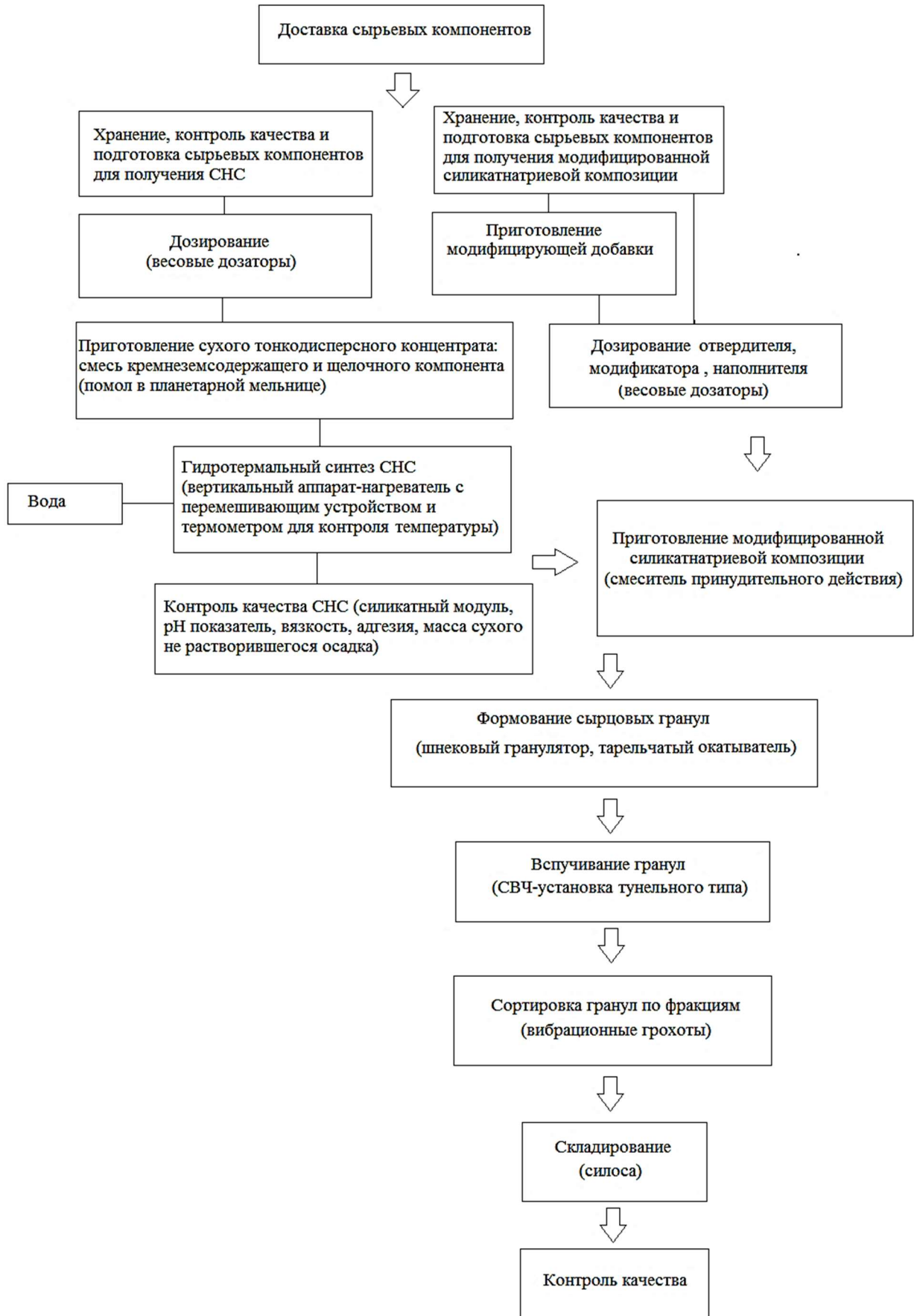
169. Bioresistant building composites on the basis of glass wastes / V. T. Erofeev, A. D. Bogatov, S. N. Bogatova [etc.] // Biosciences Biotechnology Research Asia. – 2015. – №1. – Т.12. P. 661–669.
170. Javaherdashti, R. Microbiologically Influenced Corrosion an Engineering Insight – Springer-Verlag. UK, 2008. – 164 p.
171. Little, B.J. Microbiologically Influenced Corrosion/ B.J.Little, J.S.Lee. – New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.,Hoboken, 2007. – 294 p.
172. Microbiologically influenced corrosion in dairy effluent /B. Ramesh Babu, S. Maruthamuthu, A. Rajasekar [etc.]. – Spring, Vol. 3, No. 2, 2006. – P. 1
173. Биокоррозия цементных бетонов, особенности её развития, оценки и прогнозирования / В.Т. Ерофеев, А.П. Федорцов, А.Д. Богатов, В.А. Федорцов // Фундаментальные исследования. – 2014. – №12–4. – С. 708–716.
174. Завалишин Е.В.Биологическое сопротивление композитов на основе жидкого стекла: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Е. В. Завалишин. – Пенза, 2002. – 16 с.
175. Пат. 2315793 РФ. Полимерная грунтовка / Н.В. Кузнецова, В.Ф. Смирнов, О.Н. Смирнова, Л.В. Кабанова; заявл. 22.05.06; опубл. 27.01.08, Бюл. №3.– 7 с.
176. Волженский А.В.Минеральные вяжущие вещества: (технология и свойства). Учебник для вузов / А.В. Волженский, Ю.С. Буров, В.С. Колокольников. - 3-е изд. перераб. и доп. - М.: Стройиздат, 1979. - 476 с
177. Гипсовые материалы и изделия : (пр-во и применение):справочник / под общ. ред. А. В. Ферронской ; [авт.-сост. А. В. Ферронская и др.]. - Москва : Издательство Ассоц. строит. вузов, 2004. - 485 с.
178. Иващенко Ю.Г. Структурообразование и свойства модифицированных полимерсиликатных композитов / Ю.Г. Иващенко, И.Л. Павлова, М.П. Кочергина// Журнал «Научное обозрение». - 2015. - №16. - С. 93-98.



## **ПРИЛОЖЕНИЯ**

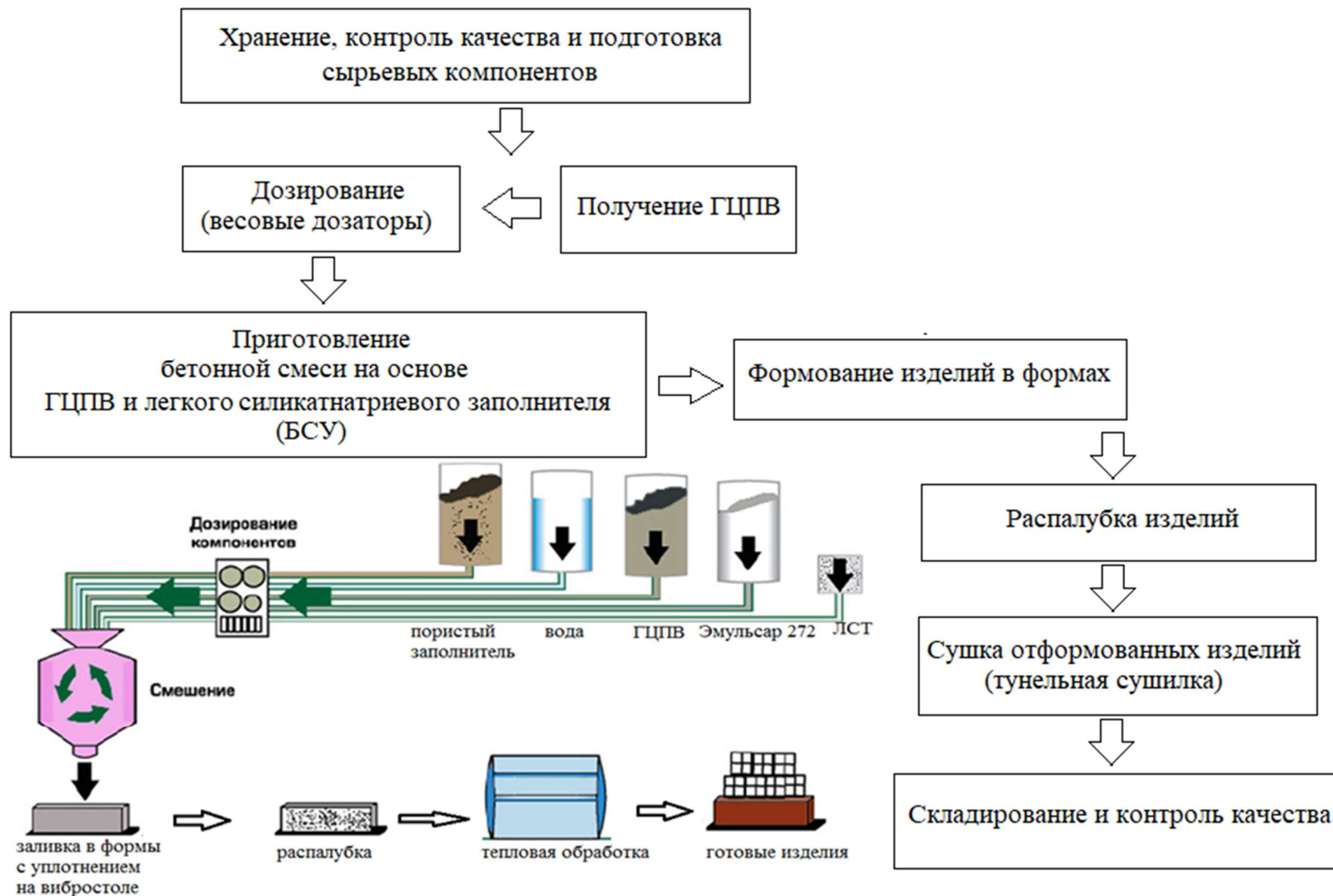
# Технологическая схема производства теплоизоляционного гранулированного ТИМ

## Приложение А



Технологическая схема производства стеновых блоков из легкого бетона на основе пористого гранулированного материала и ГЦПВ

Приложение Б



Оценка экономической эффективности внедрения проекта по производству силикатнатриевых ТИМ на предприятии ОАО «Саратовский институт стекла» Приложение В

**Оценка экономической эффективности внедрения проекта по производству силикатнатриевых теплоизоляционных материалов на предприятии ОАО «Саратовский институт стекла»\***

\* Научно-исследовательская работа выполнялась при поддержке индивидуального гранта Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере в рамках программы «У.М.Н.И.К.» 2013 г.:

- договор № 472ГУ1/2013 от 14.11.2013 «Разработка и апробация ресурсо-энергосберегающей технологии силикатнатриевых композиционных материалов»;

- договор № 4163ГУ2/2014 от 08.12.2014 «Разработка и апробация ресурсо-энергосберегающей технологии силикатнатриевых композиционных материалов».

**Цель проекта.** Организация производства эффективного гранулированного теплоизоляционного материала (ТИМ) на основе минеральных ресурсов Поволжского региона на технологической линии предприятия ОАО «Саратовский институт стекла».

Проект разрабатывался в соответствии с целевой программой "Развитие жилищного строительства в Саратовской области" на 2011-2015 годы (постановление Правительства области от 1 декабря 2010 года № 600-П) подпрограмма: "Развитие стройиндустрии и промышленности строительных материалов. Содействие применению энергоэффективности в строительстве».

**Актуальность реализации проекта.**

В последние годы в стране созданы производства современных видов ТИМ, однако, по нормам их потребления в России не достигнут уровень промышленно развитых стран (так, производство ТИМ в м<sup>3</sup> на 1000 жителей составляет в России – 90, Финляндии – 420, США – 500, Швеции – 600).

По оценкам экспертов потребность в ТИМ в России в ближайшее время может составить 25-30 млн. куб.м. в год, а проектные мощности предприятий оцениваются в 15-17 млн. куб.м в год. Существующий дефицит (около 40 %) восполняется за счет зарубежных производителей, причем непосредственный ввоз в страну ТИМ составляет всего лишь 10-12 %. Это объясняется тем, что такие зарубежные компании как URSA (Франция), Rockwool (Дания), Saint-Gobain (Франция) организовали свои производства на территории России.

Именно поэтому все большую актуальность приобретают вопросы разработки линейки строительных материалов теплотехнического назначения с рыночной конкурентоспособностью.

По инновационной программе развития промышленности строительных материалов до 2020 года прогнозируется рост объема потребления ТИМ в Поволжском регионе до 9796 тыс.м<sup>3</sup> (по экспертным данным в 2011 год объем потребления составил 4490 тыс.м<sup>3</sup>), из них 7673 тыс.м<sup>3</sup> составят изделия из минеральных волокнистых материалов и стекловолокна, а 2123 тыс.м<sup>3</sup> из полимерных материалов, т.е. рассматриваются основные (базовые) теплоизоляционные материалы.

Достаточно широко в строительстве используются гранулированные материалы: в качестве теплоизоляционных засыпок; искусственных пористых заполнителей для легких бетонов, растворов (штукатурных и огнезащитных); теплоизоляционных изделий (блоков, плит, скорлуп, сегментов) и т.д.

В связи с чем внедрение проекта по производству гранулированного теплоизоляционного силикатнатриевого материала с плотностью не более 260-280 кг/м<sup>3</sup> по ресурсо-энергосберегающей технологии на предприятии ОАО «Саратовский институт стекла» является весьма актуальным.

#### **Общее описание проекта.**

Проектируемая мощность производства 70 тыс. м<sup>3</sup> в год. Производство ТИМ отходов не имеет.

Проектом предусматривается: двухсменный режим работы, длительность одной рабочей смены 8 часов. Организация производства потребует привлечение следующего состава трудовых ресурсов: оператор участка приготовления связующего (2 чел.), оператор формовочного участка (2 чел.), оператор СВЧ-установки (2 чел.), рабочие производства (4 чел.).

Требуемые объемы инвестиций, учитывая имеющиеся производственные мощности составляют 24 000 000 руб., которые рассчитаны на приобретение технологического и лабораторного оборудования, маркетинговые исследования и осуществления производственной деятельности.

Прогнозируется, что при условии 100% сбыта продукции через несколько лет может быть освоено 15% регионального рынка теплоизоляционных материалов.

**Технические требования к гранулированному ТИМ и его технические характеристики.**

Гранулированный ТИМ изготавливают в соответствии с ГОСТ 9757-90\* и требованиями технологического регламента, утвержденным в установленном порядке.

Гранулированный ТИМ изготавливают следующих фракций: от 5 до 10 мм; от 10 до 20 мм.

Зерновой состав гранулированного ТИМ каждой фракции должен соответствовать указанному в таблице 1.

Таблица 1 - Зерновой состав гранулированного ТИМ

Диаметр отверстия контрольного сита, мм	d	D	2D
Полный остаток на сите, %, по массе	От 85 до 100	До 10	Не допускается

*Примечание.* D, d - соответственно наибольший и наименьший номинальные диаметры контрольных сит. Массовая доля зерен мелкой фракции не должна превышать 15%. Массовая доля крупной фракции не должна содержать 10%.

Коэффициент теплопроводности гранулированного ТИМ в сухом состоянии должен быть не более 0,18 Вт/(м·°С). Насыпная плотность гранулированного ТИМ фракций 5-10 мм и 10-20 мм должна соответствовать маркам по насыпной плотности М 300 и М 250. Марка по морозостойкости гранулированного ТИМ должна быть не меньше F15. Потеря массы после 15 циклов попеременного замораживания и оттаивания не должна превышать 8 %. Влажность поставляемого гранулированного ТИМ должна быть не более 5%.

Технические характеристики гранулированного ТИМ приведены в таблице 2.

Таблица 2-Технические характеристики гранулированного ТИМ

Наименование параметра	Показатели параметров
Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	200-280
Теплопроводность, Вт/(м·°С )	0,052-0,063
Прочность, МПа	1,3 - 1,8
Водопоглощение (по массе)	16-18%
Коэффициент размягчения	0,89-0,92
Морозостойкость, F (циклов)	не менее 15

Исходные сырьевые материалы, используемые для изготовления гранулированного ТИМ должны удовлетворять требованиям соответствующих им стандартов и технических условий, а так же обеспечивать показатели технических параметров гранулированного ТИМ. Композиция для изготовления гранулированного ТИМ содержит: СНС, отвердитель, комплексную модифицирующую добавку, наполнитель. Для изготовления СНС в качестве кремнеземсодержащего компонента используют силицитовую породу (опоку кремнистую) месторождений Саратовской области. Рекомендуемый состав для получения гранулированного ТИМ с заданными свойствами представлен в таблице 3.

Таблица 3- Состав для получения гранулированного ТИМ

Наименование компонентов	Соотношение, масс. ч.
Силикатнатриевое связующее	100
Наполнитель (тонкомолотая опока)	38
Отвердитель (кремнефтористый натрий)	5
Комплексный модификатор	9,8

Условное обозначение гранулированного теплоизоляционного материала:

Г –гранулированный,

ТИМ –Теплоизоляционный материал,

Ф 5-10 (Ф 10-20) – размер фракции соответственно 5-10 мм и 10-20 мм.

В конце буквенно-численного обозначения указывается ГОСТ требованиям которого отвечает гранулированный ТИМ.

Пример условного обозначения гранулированного теплоизоляционного материала фракции 5-10 мм:

ГТИМ – Ф 5-10 ГОСТ 9757-90\*

Гранулированный ТИМ может поставляться в упакованном виде. При поставке в упакованном виде применяют бумажные многослойные мешки по ГОСТ 2226 или пропиленовые и тканевые мешки по ГОСТ 30090. Маркировка должна содержать следующую информацию: наименование гранулированного ТИМ, наименование предприятия - изготовителя, логотип и адрес; год изготовления (последние 2 Цифры), дату и место изготовления; значение теплопроводности, количество наполнителя (кг

или  $\text{м}^3$ ); показатели свойств по результатам приемо-сдаточных испытаний; соответствующий ГОСТ.

Таблица 4 – Потенциальные потребители гранулированного ТИМ

Область применения гранулята	Потенциальные потребители
Засыпной утеплитель	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Индивидуальное строительство</li> <li>✓ Сельскохозяйственные организации и предприятия</li> <li>✓ Жилищно-коммунальное хозяйство</li> <li>✓ Предприятия, работающие в сфере строительства</li> </ul>
Заполнитель для теплоизоляционных и конструкционно-теплоизоляционных изделий	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Промышленные предприятия стройиндустрии</li> </ul>

#### **Производственный процесс, его обеспечение и энергоёмкость (таблица 5).**

Технологическая схема производства гранулированного ТИМ которая включает следующие основные переделы: поступление сырьевых компонентов на промышленную площадку, контроль их качества и проверка на соответствие требованиям нормативно-техническим документам; подготовка сырьевых компонентов (помол, сушка и т.д.); гидротермальный синтез СНС и контроль его качества; приготовление модификатора (20% водно-спиртового раствора АЦ); приготовление модифицированной силикатнатриевой смеси и контроль ее качества; механическое гранулирование сырцовых гранул; вспучивание сырцовых гранул в условиях СВЧ нагрева; сортировка гранул по фракциям, контроль качества, складирование и хранение изделий в соответствии с требованиями нормативно-технических документов. Приемку гранулированного ТИМ проводят в соответствии с ГОСТ 26281 и ГОСТ 9757\*. При приемо-сдаточных испытаниях каждой партии гранулированного ТИМ определяют: зерновой состав, насыпную плотность, прочность при сдавливании в цилиндре, влажность.

В состав технологической линии входит следующее основное оборудование: помольное и сушильное оборудование, аппарат для приготовления связующего, смесители, дозаторы, шнековый гранулятор, тарельчатый окатыватель, СВЧ-установка, вибрационные грохоты.



Таблица 5 - Производственный процесс получения гранулированного ТИМ, его обеспечение и энергоемкость

Наименование технологической операции	Необходимое технологическое оборудование	Описание технологического процесса	расход электроэнергии на 1м <sup>3</sup> продукции кВт·ч
Доставка сырьевых материалов	Автотранспорт	Поступают на предприятие автотранспортом	3,88
Складирование сырьевых материалов	Склады крытого типа	Разгрузка силицитовых пород осуществляется автосамосвалами самостоятельно, химических добавок с помощью кран-балки.	
Дробление и помол силицитовой породы, помол сухого концентрата (силицит и гидроксид натрия)	Двухвалковая дробилка ДВ-500Г	После дробления и классификации опока с помощью автомобильного погрузчика подается в накопительные бункера, далее системой ленточных конвейеров подается в шаровую мельницу, откуда подается в силоса для хранения и далее к участкам приготовления СНС и СНК. Опока и гидроксид натрия по средствам шнекового питателя подаются в приемочный бункер планетарной мельницы.	
	Шаровая мельница		
	Планетарная мельница ПЦМ 1500		
	Вибрационные грохоты ИТБР-017		
Дозирование сырьевых компонентов	Весовые дозаторы ДВ-400	Гидроксид натрия, опока, вода дозируются автоматическими весовыми дозаторами в соответствии с установленным составом. В указанный аппарат заливается расчетное количество воды с температурой от 30 до 40 °С. В воду дозируется сухой концентрат и перемешивается до получения равномерной консистенции. Гидротермальная обработка осуществляется при постоянном перемешивании в течение 30 мин. Перед использованием готовый продукт охлаждают до 20-25 °С.	1,51
Приготовление СНС	Аппарат-нагреватель с перемешивающим устройством		
Приготовление добавки	Дозаторы ДВ-400	Сырьевые компоненты дозируются автоматическими весовыми дозаторами согласно установленному составу, время перемешивание составляет 2-3 мин.	0,20
	Смеситель РК-30		

Приготовление силикатнатриевой композиции	Дозаторы ДВ-400 Дозатор жидких химических добавок ДД-30 Высокоскоростной смеситель принудительного действия SRL-Z50/100A	Из расходных емкостей сырьевые компоненты дозируются автоматическими весовыми дозаторами, согласно установленному составу в высокоскоростной смеситель принудительного действия. Время перемешивания составляет 4-5 мин.	1,12
Гранулирование	Шнековый гранулятор ФШ 010	Далее сырьевая смесь поступает в шнековый гранулятор. Получаемые гранулы имеют форму цилиндров диаметром 0,8 — 20,0 мм определенной длины. Для получения гранул с заданной длины, гранулятор снабжен устройством для резки жгутов. Затем получаемые гранулы поступают в тарельчатый окатыватель (ТО). Сырцовые гранулы имеют шарообразную форму, средний диаметр которых от 3 до 20 мм. Скорость вращения тарели от 60-80 об/мин, время гранулирования от 5-10 мин.	0,43
	Тарельчатый окатыватель «ТО» 100		
Вспучивание	СВЧ установка	Сырцовые гранулы подаются на СВЧ-установку, оснащенную ленточным конвейером, по которому гранулы поступают в зону термической обработки. СВЧ обработка сырцовых гранул осуществляется в камере, оснащенной тремя СВЧ-магнитронами мощностью 2,5-5,0 кВт в течение 3 мин на частотах от 915 до 5200 МГц до T=400-450 °С. Затем, готовый гранулят поступает в приемный бункер.	4,06
Складирование по фракциям	Элеватор	Из приемного бункера гранулят поступает в классификатор, откуда распределенный по фракциям подается в бункера-накопители.	0,22
	Классификатор		
<b>Итого расход электроэнергии на 1 м<sup>3</sup> гранулированного ТИМ: 11,42 кВт·ч или 11,42×0,12=1,37 кг.у.т.</b>			

### *Экологическое измерение качества технологии производства*

В настоящее время не разработан документ - информационно-технический справочник (ИТС) по наилучшим доступным технологиям – производство силикатнатриевых ТИМ. Однако можно выделить следующие положительные стороны разработанной технологии производства гранулированного ТИМ: является негорючим материалом и не выделяет токсичных веществ; готовая комплексная добавка является слабо концентрированным раствором используемых химических веществ и определяется как малоопасное вещество; технология является безотходной; в технологическом процессе отсутствуют высокотемпературные режимы обработки (порядка 600-1000 °С); учитывается потребление и природа сырья (включая воду), используемого в процессе; учитывается аспект выбросов парниковых газов; предусмотрены мероприятия, снижающие воздействие вредных веществ, выделяющихся в процессе производства.

### **Сравнение энергетических затрат на производство силикатнатриевого гранулированного ТИМ с базовым вариантом.**

Таблица 6 - Энергетические затраты на получение гранулированных ТИМ по ресурсо-энергосберегающей технологии и базовому варианту

Наименование основных технологических операций	Расход электроэнергии кВт·ч на 1м <sup>3</sup> гранулированного ТИМ	
	Ресурсо-энергосберегающая технология	Базовый вариант
Подготовка сырьевых компонентов (дробление, помол, дозирование и т.д.)	3,88	3-4
<b>Получение связующего</b>	<b>1,51</b>	<b>22-33</b>
Приготовление силикатнатриевой композиции	1,32	1-2
Гранулирование	0,43	0,4-0,6
<b>Предварительная сушка гранул</b>	<b>-</b>	<b>2,75-3,5</b>
<b>Вспучивание сырцовых гранул</b>	<b>4,06</b>	<b>6,8-10,2</b>
Складирование по фракциям	0,22	0,4-0,5
<b>Итого</b>	<b>11,42</b>	<b>35,35-48,65</b>

Базовый вариант предусматривает получение жидкого стекла по автоклавному способу, предварительную сушку сырцовых гранул при T=60 °С в течение 10-20 мин,

их вспучивание во вращающейся печи при  $T=450-500\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 5-7 мин.

Из представленных данных видно, что снижение энергетических затрат на получение гранулированного ТИМ по ресурсо-энергосберегающей технологии относительно базового варианта практически на 70 % достигается в первую очередь за счет использования одностадийного (энергоэффективного) способа получения СНС, а также использования энергоэффективного способа вспучивания сырцовых гранул – СВЧ нагрева, исключения из технологического процесса получения предварительной сушки сырцовых гранул.

#### **Калькуляция себестоимости гранулированного ТИМ.**

Расчет потребности в материальных ресурсах ведется исходя из норм расхода, годового объема производства и цен на ресурсы. Затраты на сырье и материалы определяются путем составления калькуляции затрат. Расчет потребности в материальных ресурсах и их стоимость в ценах 2016 года на  $1\text{ м}^3$  гранулированного ТИМ сведен в таблицу 7.

Таблица 7 - Смета затрат на сырье и основные материалы на  $1\text{ м}^3$

№ п/п	Наименование (класс) материала	Ед. изм	Опт. цена на ед. в руб.	Расход по норме в натур.ед.	Стоимость в ценах (руб.)
				На $\text{м}^3$	На $\text{м}^3$ , руб.
1	Опока (на 200 кг СНС)	кг	0,2	53,2	10,6
	Нагр едкий технический (на 200 кг СНС)	кг	14	15,1	211,4
	СНС	кг	-	200	<b>Итого: 222</b>
2	Кремнефтористый натрий	кг	12	10	120
3	20% водно-спиртовой раствор ацетата цинка	л	-	13,0	185,8
5	Опока	кг	0,2	76	15,2
<b>Итого:</b>					<b>543</b>
Вспомогательные материалы (5% от стоимости основных материалов)					<b>30,8</b>
<b>Итого:</b>					<b>573,8</b>

Таблица 8 - Смета затрат на топливо и электроэнергию

Наименование	Ед изм.	Норма расхода на единицу прод.(м3)	Стоимость, руб.	Общая стоим. руб. на 1 м <sup>3</sup>
Электроэнергия	кВт·ч	11,42	3,19	36,43
Вода	м <sup>3</sup>	0,280	18,24	5,11
<b>Итого</b>				<b>41,54</b>

Таблица 9 - Фонд заработной платы производственных рабочих

Должность	Ч <sub>сп</sub>	Оплата по окладу, руб	К <sub>пр</sub>	Итого, руб	К <sub>доп</sub>	Всего, руб
Оператор участка приготовления связующего	2	25 000	1,25	28750	1,02	29125
Оператор формовочного участка	2	25 000	1,25	28750	1,02	29125
Рабочие на производстве	4	18 000	1,25	22500	1,02	22750
Оператор СВЧ-установки	2	25 000	1,25	28750	1,02	29125
<b>Итого в месяц</b>						<b>236625</b>
<b>Итого на 1 м<sup>3</sup></b>						<b>40,33</b>
Дополнительная з/п рабочих 6,5 % от основной з/п				<b>Итого на 1 м<sup>3</sup></b>		<b>43</b>
Отчисления на социальные нужды				<b>Итого на 1 м<sup>3</sup></b>		<b>55,9</b>
Фонд заработной платы вспомогательных рабочих (слесарь, электрик)						<b>5,6</b>

Таблица 10 - Фонд заработной платы цехового персонала

Должность	Оплата по окладу (руб.)	К <sub>пр</sub>	К <sub>доп</sub>	Всего (руб.)
Начальник цеха	34000	1,25	1,02	40950
Сменный мастер	30000	1,25	1,02	35400
Лаборант	22000	1,25	1,02	24850
<b>Итого в месяц:</b>				<b>101200</b>
<b>Итого на 1 м<sup>3</sup></b>				<b>13,9</b>

Таблица 11 - Смета цеховых расходов на 1 м<sup>3</sup>

Наименование статей расходов	Сумма (руб.)	Условия расчёта
Зарплата цехового персонала	13,9	По штатному расписанию и установленным окладам
Дополнительная зарплата	0,9	6,5% от основной з/п
Отчисления на соц. нужды	4,4	30% от сумм основн. и доп. з/п
Содержание зданий и сооружений	0,2	2% от стоимости
Амортизация зданий и сооружений	0,8	50% от амортизационных отчислений
Текущий ремонт зданий и сооружений	1,39	2,5% от фонда з/п рабочих
Расходы по охране труда и противопожарной техники	2,15	10% от суммы предыдущих затрат
Прочие расходы	1,18	5% от предыдущих статей
<b>Итого :</b>	<b>24,92</b>	

Таблица 12 - Калькуляция себестоимости 1 м<sup>3</sup> гранулированного ТИМ

Наименование статей и затрат	Сумма руб	Процент к итогу
Сырьё и материалы	573,8	77,8
Электроэнергия, вода	41,54	5,6
Основная зарплата, дополнительная зарплата, отчисления на соц. нужды	55,9	7,6
Расходы на содержание и эксплуатацию оборудования	5,6	0,7
Цеховые расходы	24,92	3,5
Итого заводская себестоимость	701,4	
Внепроизводственные расходы	35	4,8
Полная коммерческая себестоимость	<b>736,4</b>	<b>100</b>

С учетом маркетинговых исследований рыночная стоимость гранулированного ТИМ на строительном рынке Поволжского региона составит: **1100- 1280 руб/м<sup>3</sup>**.

Экономический эффект применения силикатнатриевого гранулированного ТИМ в качестве засыпного утеплителя (утепление чердаков, стен, подвалов) в сравнении с местным – керамзитом может составить 400-570 руб/м<sup>3</sup>.

#### **Экономические показатели проекта.**

Главной задачей показателей эффективности инвестиций является оценка привлекательности проекта, которая должна служить основанием для принятия окончательного решения о его реализации. Эффективность инвестиций отражена в

таблице 13.

Таблица 13 - Динамические показатели эффективности капитальных вложений

№п/п	Показатели расчетов	Условное обозначение	Значение
1	Затраты на разработку и внедрение технологии, руб.	К	24 000 000
2	Ставка дисконта	%	12
<b>3</b>	<b>Чистый дисконтированный доход, руб.</b>	<b>NPV</b>	<b>3 086 780</b>
4	Индекс доходности	ИД	1,25
<b>5</b>	<b>Дисконтированный срок окупаемости, мес.</b>	<b>T<sub>p</sub></b>	<b>32</b>
6	Внутренняя норма доходности	E <sub>вн</sub>	43,4

Комментарий:  $NPV > 0$  - положительное значение чистого дисконтированного дохода показывает насколько возрастет стоимость вложенного капитала в результате реализации проекта.

#### **Расчет точки безубыточности для предприятия.**

Точка безубыточности – объем продаж, при котором прибыль предпринимателя равна нулю. Точку безубыточности измеряют в натуральном или денежном выражении. Данный показатель помогает определить, сколько продукции надо продать (работ выполнить, услуг оказать), чтобы сработать в ноль. Таким образом, в точке безубыточности доходы покрывают расходы. При превышении точки безубыточности предприятие получает прибыль, если точка безубыточности не достигнута – предприятие несет убытки. Для промышленного предприятия рациональней считать точку безубыточности в натуральном выражении.

Расчеты, представленные ниже произведены с помощью программы Excel 2010.

Таблица 14 – Точка безубыточности предприятия

Выручка (руб.)	6 380 000,00
Реализация (м <sup>3</sup> )	5 800,00
Постоянные затраты (руб.)	143 376,00
Переменные затраты (руб.)	3 893 192,00
Цена за единицу товара	1 100,00
Средние переменные издержки	671,24
<b>Точка безубыточности (руб.)</b>	<b>367 836,55</b>
<b>Точка безубыточности (м<sup>3</sup>.)</b>	<b>334,40</b>

Объем выпуска	0%	10%	20%	30%	40%	50%
<b>Выручка</b>	-	638 000,00	1 276 000,00	1 914 000,00	2 552 000,00	3 190 000,00
<b>Постоянные затраты</b>	143 376,00	143 376,00	143 376,00	143 376,00	143 376,00	143 376,00
<b>Переменные затраты</b>	-	389 319,20	778 638,40	1 167 957,60	1 557 276,80	1 946 596,00
<b>Валовые затраты</b>	15 000,00	532 695,20	922 014,40	1 311 333,60	1 700 652,80	2 089 972,00
<b>Реализация</b>	-	580,00	1 160,00	1 740,00	2 320,00	2 900,00

60%	70%	80%	90%	100%
3 828 000,00	4 466 000,00	5 104 000,00	5 742 000,00	6 380 000,00
143 376,00	143 376,00	143 376,00	143 376,00	143 376,00
2 335 915,20	2 725 234,40	3 114 553,60	3 503 872,80	3 893 192,00
2 479 291,20	2 868 610,40	3 257 929,60	3 647 248,80	4 036 568,00
3 480,00	4 060,00	4 640,00	5 220,00	5 800,00

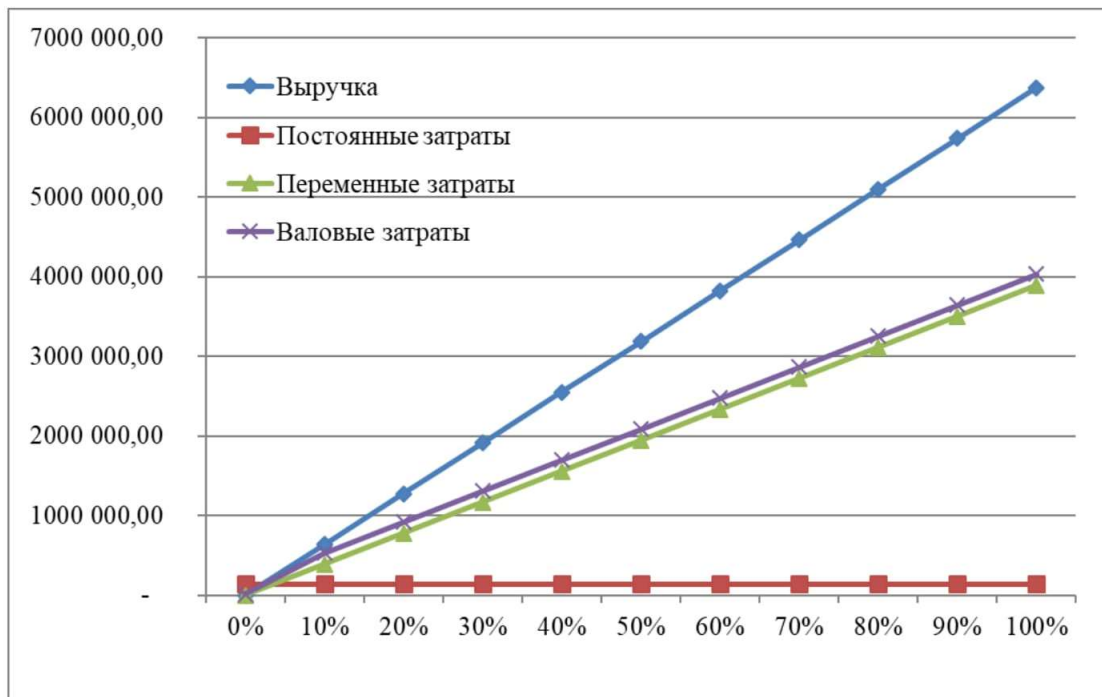


Рисунок 1 - Полный график (выручка, валовые, детальные затраты)

Таким образом, предприятию необходимо произвести 334,4 м<sup>3</sup> гранулированного ТИМ в месяц, чтобы сработать в ноль. Превышение данного объема производства и продаж приведет к получению прибыли.

#### **Анализ и оценка рисков**

Макроэкономические риски остаются достаточно высокими для всех инвестиционных проектов (особенно с элементами инновационных решений), реализуемых в настоящее время в России.



Таблица 15 - SWOT-АНАЛИЗ

<b>Сильные стороны проекта</b>	<b>Слабые стороны проекта</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Улучшены качественные характеристики продукта</li> <li>➤ Применение одностадийного способа получения СНС</li> <li>➤ Использование местных сырьевых ресурсов</li> <li>➤ Использование нового модифицированного связующего</li> <li>➤ Возможности для снижения себестоимости продукции</li> <li>➤ Перспективы расширения области применения и номенклатуры продукции</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Отсутствие аналогичных производств</li> <li>➤ Ограниченные возможности финансирования проекта за счет собственных средств</li> </ul>
<b>Благоприятные факторы рынка</b>	<b>Угрожающие факторы рынка</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Высокая потребность на качественные строительные и отделочные материалы</li> <li>➤ Невысокий уровень затрат на сырье и рабочую силу</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Нестабильность экономической ситуации</li> <li>➤ Рост импорта и конкуренции со стороны российских производителей теплоизоляционных материалов</li> <li>➤ Сложность принятия рынком новых решений</li> </ul>

### **Перспективы расширения номенклатуры продукции.**

Сокращение доли строительного кирпича на рынке стеновых штучных материалов эксперты связывают с ростом популярности альтернативных стеновых блочных материалов. Также эксперты отмечают повышение уровня региональности рынка – спрос на стеновые блочные материалы в основном удовлетворяется за счет продукции собственного производства или соседнего региона.

Достаточно перспективными являются стеновые блоки, получаемые из легких бетонов на пористых заполнителях. Они обладают достаточной прочностью при относительно малой плотности, а также не требуют автоклавной обработки.

Для изготовления стеновых блоков из легкого бетона на основе пористого силикатнатриевого заполнителя в качестве вяжущего используется гипсоцементно-пуццолановое вяжущее (ГЦПВ). В качестве активной минеральной добавки (АМД) в составе ГЦПВ используется местная тонкомолотая силицитовая порода (опока).

Таблица 16 - Калькуляция себестоимости 1 м<sup>3</sup> полнотелых стеновых блоков на основе пористого силикатнатриевого заполнителя и ГЦПВ

Наименование статей и затрат	Сумма, руб.
Сырьё и материалы	1300
Электроэнергия, вода	61,6
Основная зарплата, дополнительная зарплата, отчисления на соц. нужды	65,9
Расходы на содержание и эксплуатацию оборудования	8,6
Цеховые расходы	44,2
Итого заводская себестоимость	1480
Внепроизводственные расходы	78
<b>Полная коммерческая себестоимость</b>	<b>1558</b>

С учетом маркетинговых исследований средняя рыночная стоимость полнотелых стеновых блоков на строительном рынке Поволжского региона составит: **2550 руб/м<sup>3</sup>**.

Экономический эффект применения стеновых блоков марок D 400-600 на основе пористого силикатнатриевого заполнителя и ГЦПВ (**2050-2700 руб/м<sup>3</sup>**) в малоэтажном и многоэтажном строительстве в сравнении с полистиролбетонными блоками аналогичных марок (**2600-3200 руб/м<sup>3</sup>**) может составить **500-550 руб/м<sup>3</sup>**.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Головань СИ. Бизнес-планирование/Учебное пособие. - Ростов-на-Дону. Феникс, 2002.-318 с.
2. Горемыкин В.А., Богомолов А.Ю. Бизнес-план.: Методика разработки реальных образцов бизнес-планов/Учебное пособие. - Москва.: Издательство Ось - 89, 2002 - 864 с.
3. Степанов И.М. Бизнес-планы: Полное справочное руководство/Под редакцией И.М.Степнова. - Москва.: Лаборатория Базовых знаний, 2001. – 240 с.

«УТВЕРЖДАЮ»

Генеральный директор  
ОАО «Саратовский институт стекла»«17» мартак.т.н. А.Б. Жималов  
2014 г.**АКТ****о проведении опытно-промышленного внедрения**

Мы, нижеподписавшиеся представители ОАО «Саратовский институт стекла» в лице главного инженера Поньшева О.Б., начальника ПТО Елистратовой Л.А. и начальника заводской лаборатории Кирилловой А.М. и представители ГОУ ВО Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю.А. в лице д.т.н., проф. Иващенко Ю.Г., к.т.н., доц. Павловой И.Л., аспирантки Кочергиной М.П., инженера Иващенко Н.А. составили настоящий акт о том, что результаты проведенных исследований в СГТУ имени Гагарина Ю.А. по теме «Разработка и апробация ресурсо-энергосберегающей технологии силикатнатриевых композиционных материалов» (научный руководитель д.т.н., проф. Иващенко Ю.Г., исполнитель – аспирантка Кочергина М.П.) апробированы и включены в перспективный план организации производства теплоизоляционных материалов на основе модифицированного силикатнатриевого связующего на технологической линии ОАО «Саратовский институт стекла» в 2014-2015 году.

**Представители ОАО «Саратовский институт стекла»:**

Главный инженер Поньшев О.Б.

Начальник ПТО Елистратова Л.А.

Начальник заводской лаборатории Кириллова А.М.

**Представители ГОУ ВО Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.:**

д.т.н., проф. Иващенко Ю.Г.

к.т.н., доц. Павлова И.Л.

аспирантка Кочергина М.П.

инженер Иващенко Н.А.

Технологический регламент производства  
гранулированного ТИМ

Приложение Д

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Саратовский государственный технический университет  
имени Гагарина Ю.А.»

СОГЛАСОВАНО:

Зам. директора Поволжского  
регионального учебно-  
исследовательского центра по  
проблемам строительства  
«Стройцентр» СГТУ имени Гагарина Ю.А.

  
Тимохин Д.К.  
« 14 » февраля 2014 г.



УТВЕРЖДАЮ:

Первый проректор  
СГТУ имени Гагарина Ю.А.

  
Сытник А.А.  
« 14 » февраля 2014 г.

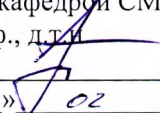


ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ ПРОИЗВОДСТВА  
ГРАНУЛИРОВАННОГО ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА  
ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО СИЛИКАТНАТРИЕВОГО  
СВЯЗУЮЩЕГО

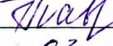
Введен в действие с 15 февраля 2014 г.  
Без ограничения срока действия


РАЗРАБОТАН:

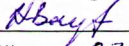
Зав. кафедрой СМТ СГТУ им. Гагарина Ю.А.  
проф., д.т.н.

  
Ивашенко Ю.Г.  
« 14 » февраля 2014 г.

Сотрудники кафедры СМТ СГТУ  
им. Гагарина Ю.А.

к.т.н., доцент кафедры СМТ  
  
Павлова И.Л.  
« 14 » февраля 2014 г.

аспирантка кафедры СМТ  
  
Кочергина М.П.  
« 14 » февраля 2014 г.

инженер кафедры СМТ  
  
Ивашенко Н.А.  
« 14 » февраля 2014 г.

Саратов 2014



# Технологический регламент производства стеновых изделий на основе пористого силикатнатриевого гранулята

## Приложение Е

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Саратовский государственный технический университет  
имени Гагарина Ю.А.»

СОГЛАСОВАНО:

Зам. директора Поволжского  
регионального учебно-  
исследовательского центра по  
проблемам строительства  
«Строцентр» СГТУ имени Гагарина Ю.А.  
Тимохин Д.К.

«10» 10 2015 г.



УТВЕРЖДАЮ:

Первый проректор СГТУ  
имени Гагарина Ю. А.  
Сытник А.А.

«10» 10 2015 г.



### ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ ПРОИЗВОДСТВА ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ И КОНСТРУКЦИОННО- ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ БЛОКОВ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО СИЛИКАТНАТРИЕВОГО ГРАНУЛЯТА

Введен в действие с 02.11.15  
Без ограничения срока действия

РАЗРАБОТАН:

Зав. кафедрой СМТ СГТУ им. Гагарина Ю.А.  
проф., д.т.н.

«30» 10 2015 г. Иващенко Ю.Г.

Сотрудники кафедры СМТ СГТУ  
им. Гагарина Ю.А.

к.т.н., доцент кафедры СМТ  
«30» 10 2015 г. Павлова И.Л.

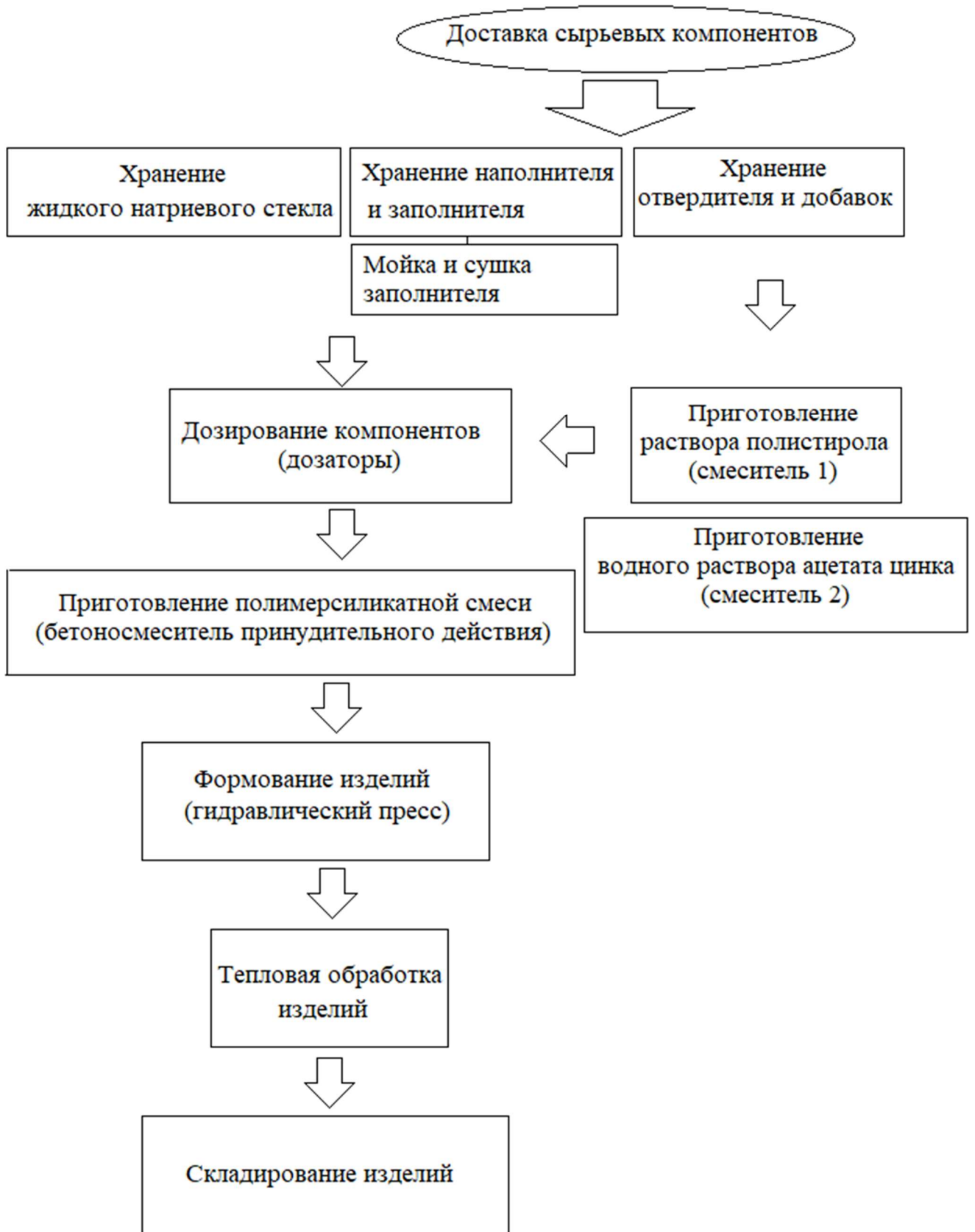
аспирантка кафедры СМТ  
«30» 10 2015 г. Кочергина М.П.

инженер кафедры СМТ  
«30» 10 2015 г. Иващенко Н.А.

Саратов 2015

Технологическая схема производства кислотоупорной  
полимерсиликатной плитки

Приложение Ж







Справка о внедрении результатов диссертационной работы      Приложение И  
в учебный процесс

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебной работе  
СГТУ имени Гагарина Ю.А.  
д.и.н., профессор Г.В. Чобачева

« 16 \_\_\_\_\_ 2016 г.



**СПРАВКА**

**о внедрении результатов диссертационной работы Кочергиной М.П.  
на тему «Структурообразование и свойства строительных композитов на  
основе силикатнатриевых связующих, модифицированных  
цинкосодержащими растворами»  
в учебный процесс**

Результаты диссертационной работы Кочергиной М.П. на тему «Структурообразование и свойства строительных композитов на основе силикатнатриевых связующих, модифицированных цинкосодержащими растворами» используются в учебном процессе для подготовки бакалавров по направлению 08.03.01 «Строительство» (профиль «Производство строительных материалов, изделий и конструкций»), магистров по направлению 08.04.01 «Строительство» (профиль «Производство строительных материалов, изделий и конструкций») в СГТУ имени Гагарина Ю.А. Результаты экспериментально-теоретических исследований рассматриваются при изучении дисциплин «Технология изоляционных материалов и изделий», «Технология изделий на основе местного и техногенного сырья», «Методы исследования строительных материалов».

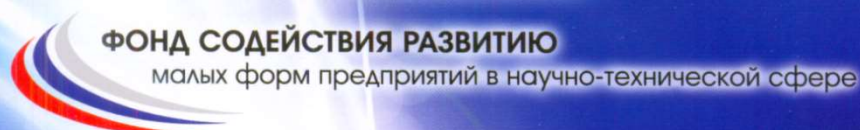
Заместитель директора по учебной работе  
Строительно-архитектурно-дорожного  
института,  
д.т.н., профессор

М.К. Решетников

Заведующий кафедрой  
«Строительные материалы и технологии»  
СГТУ имени Гагарина Ю.А.,  
д.т.н., профессор

Ю.Г. Иващенко





**ФОНД СОДЕЙСТВИЯ РАЗВИТИЮ**

малых форм предприятий в научно-технической сфере

# ДИПЛОМ

**Победитель программы “Участник молодежного  
научно-инновационного конкурса” (“УМНИК”)**

**Кочергина Мария Петровна**

Саратовский государственный технический университет

имени Гагарина Ю.А.

*Председатель  
Наблюдательного совета*

*Генеральный директор  
Фонда содействия развитию  
малых форм предприятий  
в научно-технической сфере*



*И.М. Бортник*

*С.Г. Поляков*