

**ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА СВОЙСТВА ЖИДКОСТЕКОЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИЙ****О.А. Мирюк**

Ольга Александровна Мирюк

Кафедра строительства и строительного материаловедения, Рудненский индустриальный институт, ул. 50 лет Октября, 38, Рудный, Костанайская обл., Республика Казахстан, 111500

E-mail: psm58@mail.ru

*В статье приведены результаты исследований композиций на основе натриевого жидкого стекла и техногенных наполнителей минерального и органического происхождения. В качестве наполнителей использованы материалы, способные влиять на реологические свойства и термические превращения жидкого стекла. Введение наполнителей повышает вязкость композиций из жидкого стекла. Для обеспечения формовочных свойств композиций с прочностью структуры 0,2 МПа необходимо 65 % и более наполнителя. Выявлено, что формовочные свойства композиций зависят от вида наполнителя. Наибольшее увеличение вязкости композиций обеспечивают опока, горючие сланцы и лигнит-боксит, которые ограничивают влияние свободной и адсорбционной воды в составе жидкого стекла. Изучено влияние дисперсности наполнителей на изменение формовочных свойств композиций. Увеличение удельной поверхности наполнителей от 350 до 550 м<sup>2</sup>/кг позволяет повысить структурную прочность формовочных смесей на 10 – 30 %. Исследованы процессы поризации жидкостекольных композиций с различными наполнителями. Установлено влияние вещественного состава наполнителей на вспучивание композиций при температурах 450, 650 и 850 °С. Для улучшения формовочных свойств композиций, характеризующихся высокой пористостью, предложено использовать комбинированные наполнители: стеклобой и органический наполнитель; стеклобой и минеральный наполнитель, содержащий порообразующий компонент (горючие сланцы, опока, лигнит-боксит, отходы обогащения руд). Исследования поризованных композиций методом электронной микроскопии подтвердили преимущества использования комбинированных наполнителей. Отмечено, что использование комбинированных наполнителей способствует поризации жидкостекольных композиций при пониженных температурах. Работа направлена на создание ресурсосберегающей технологии теплоизоляционных материалов.*

**Ключевые слова:** жидкое стекло, наполнитель, вспучивание, пористая структура

**INFLUENCE OF FILLERS ON PROPERTIES OF LIQUID-GLASS COMPOSITIONS****O.A. Miryuk**

Olga A. Miryuk

Department of Construction and Building Materials Science, Rudny Industrial Institute, 50 let Oktyabrya st., 38, Rudny, Kostanay region, 111500, Republic of Kazakhstan

E-mail: psm58@mail.ru

*The article presents the results of studies of compositions based on sodium liquid glass and technogenic fillers of mineral and organic origin. As fillers materials were used that can affect the rheological properties and thermal transformation of liquid glass. The introduction of fillers increases the viscosity of the liquid glass compositions. To ensure the molding properties of compositions with a structural strength of 0.2 MPa, 65% or more of the filler is required. It was found that the molding properties of the compositions depend on type of filler. The greatest increase in the viscosity of the compositions is provided by the flask, slates combustible and lignite-bauxite, which limit the effect of free and adsorption water in the composition of the liquid glass. The effect*

*of dispersity of fillers on the change in the molding properties of compositions was studied. An increase in the specific surface area of fillers from 350 to 550 m<sup>2</sup>/kg makes it possible to increase the structural strength of molding mixtures by 10 to 30%. To improve the molding properties of compositions characterized by high porosity, it is suggested to use combined fillers: cullet and organic filler; cullet and mineral filler containing pore-forming component (slates combustible, flask, lignite-bauxite, wastes of ore dressing).*

**Key words:** liquid glass, filler, swelling, porous structure

**Для цитирования:**

Мирюк О.А. Влияние наполнителей на свойства жидкостекольных композиций. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 12. С. 51–56

**For citation:**

Miryuk O.A. Influence of fillers on properties of liquid-glass compositions. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 12. P. 51–56

## ВВЕДЕНИЕ

Жидкое стекло – водный раствор щелочных силикатов, характеризующийся химической активностью, регулируемой плотностью, вязкими свойствами, адгезионной способностью, высокой чувствительностью к тепловым воздействиям [1-4]. Уникальные свойства жидкого стекла активно применяют в технологиях различных материалов, в том числе поризованной структуры [5-20]. С использованием жидкого стекла получают ячеистые бетоны, гранулы различного размера и назначения, штучные изделия, поризация которых осуществляется в основном вспучиванием [8, 9, 11, 15-18]. Физико-химические особенности жидкого стекла позволяют реализовать многочисленные варианты вспучивания, предусматривающего насыщение газовой фазой вязко-пластичной массы [4, 6, 7, 9, 11, 15, 16]. Для разработки эффективных теплоизоляционных жидкостекольных материалов важен выбор наполнителей, направленный на оптимизацию технологического состояния композиций.

Цель работы – исследование влияния наполнителей на формовочные свойства и термическую поризацию жидкостекольных композиций.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В экспериментах использовано натриевое жидкое стекло плотностью 1400 кг/м<sup>3</sup>. В качестве наполнителей в композиции вводили предварительно измельченные материалы преимущественно техногенного происхождения. Опока – вскрышная кремнистая микропористая порода, состоящая в основном из аморфного кремнезема. Горючие сланцы, попутно добываемые при разработке угольных месторождений, содержат каолинит, гидрослюда, полевые шпаты, кальцит, кварц. Лигнит-боксит – порода, некондиционная для производства алюминия, представлена гидроксидами

алюминия (гидрагиллит и бемит) и обогащена тонкодисперсными углефицированными древесными остатками. Бой стекла – измельченное тарное и листовое силикатное стекло. Отходы обогащения скарново-магнетитовых руд образуются при магнитной сепарации горной массы и включают кальциевые силикаты, алюмосиликаты, пирит, кальцит.

Наполнители измельчали в высокоскоростной мельнице «Етах». Удельную поверхность порошков измеряли на фотоседиментометре ФСХ–6К. Композиции готовили тщательным перемешиванием компонентов. С учетом структурной прочности, определенной на коническом пластометре, назначали способ изготовления образцов. Подвижные сырьевые смеси заливали в емкости и извлекали после приобретения образцами устойчивой формы; из пластичных масс, отличающихся повышенной структурной прочностью, прессовали цилиндры. Диаметр образцов различного изготовления 8-10 мм. Высушенные образцы обжигали в лабораторной печи при заданной температуре с выдержкой 15 мин. Структурные превращения материалов оценивали по плотности, коэффициенту вспучивания (отношение диаметров образцов до и после обжига). Средний размер пор – результат десяти замеров на фотографии скола образцов. Строение обожженных гранул исследовали на растровом электронном микроскопе JSM – 6490LV Energy.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследовано влияние наполнителей на формовочные свойства жидкостекольных композиций, которые сравнивали по характеру изменения структурной прочности (рис. 1). Состояние композиции с содержанием 75% стеклобоя, имеющей прочность структуры 0,2 МПа (100%), принято за эталон. С увеличением доли твердого компонента структурная прочность жидкостекольной

массы повышается, при содержании 65-75% наполнителя композиции приобретают технологически предпочтительные формовочные свойства. Состояние сырьевой массы зависит от дисперсности наполнителя (табл. 1), увеличение удельной поверхности на 100-200 м<sup>2</sup>/кг в ряде случаев сопоставимо с повышением содержания наполнителя на 5-12%. При одинаковом содержании наполнителей равной дисперсности очевидно влияние минерального состава твердого компонента (рис. 1, табл. 1). Наибольшее увеличение вязкости композиций обеспечивают опока, горючие сланцы и лигнит-боксит, которые уменьшают влияние адсорбционной воды в жидком стекле.

Пористость – важный показатель структуры, определяющий функциональные свойства теплоизоляционных материалов. Поризация жидкого стекла протекает в несколько стадий, формирование пор зависит от вида и количества воды, содержащейся в материале [15].

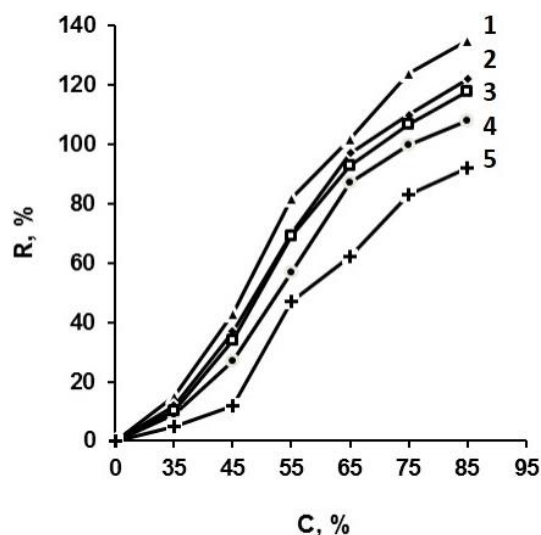


Рис. 1. Зависимость пластической прочности жидкостекляных композиций (R) от содержания наполнителя (C): 1 – опока; 2 – горючие сланцы; 3 – лигнит-боксит; 4 – стеклобой; 5 – отходы обогащения руд

Fig. 1. Dependence of the plastic strength of liquid-glass compositions (R) on the filler content (C): 1 – flask; 2 – slates combustible; 3 – lignite-bauxite; 4 – cullet; 5 – wastes of ore dressing

Введение наполнителей способно изменить активность процесса вспучивания, повлиять на структуру поризованного материала. По характеру влияния на термические превращения жидкого стекла добавки делят на инертные, гелеобразующие и терморезистивные [15]. Исследованы жидкостекляные композиции, обожженные при температурах 450, 650 и 850 °С (рис. 2). Бездобавочное жидкое стекло характеризуется низкотемпературным вспучиванием, образованием высокопористой

структуры с неравномерным распределением ячеек различного размера и низкой механической прочностью. По мере увеличения доли наполнителя поризующая способность композиций при температуре 450 °С уменьшается (рис. 2 а). Образцы со стеклобоем отличаются наибольшим увеличением объема. Отходы обогащения руд снижают поризующую способность композиций и вызывают усадку образцов с высоким содержанием техногенного компонента.

Таблица 1

Влияние удельной поверхности наполнителей ( $S_{уд}$ ) на пластическую прочность (R) жидкостекляных композиций

Table 1. Influence of specific surface of fillers ( $S_{уд}$ ) on plastic strength (R) of liquid-glass compositions

Наполнитель	C, %	R, %, при $S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /кг		
		350	450	550
Опока	45	43	48	57
	75	124	131	140
Горючие сланцы	45	37	42	51
	75	110	117	129
Лигнит-боксит	45	34	38	46
	75	107	110	123
Стеклобой	45	27	33	41
	75	100	108	118
Отходы обогащения руд	45	12	21	38
	75	83	90	110

При повышении температуры обжига до 650 °С присутствие 35-45% наполнителей обеспечивает устойчивость структуры вспученных образцов, выполняя, главным образом, каркасообразующую функцию (рис. 2 б). Различная интенсивность вспучивания таких композиций обусловлена химико-минеральными особенностями наполнителей. Наибольший коэффициент вспучивания обеспечивается наполнителями, проявляющими термическую активность с выделением газовой фазы (отходы обогащения руд, опока) или гелеобразующий эффект (стеклобой).

Образцы с содержанием 0 и 35% наполнителя, обожженные при температуре 850 °С, оплавившись с усадкой. Для композиций с содержанием наполнителя 45% и выше возрастает влияние вида и количества наполнителя (рис. 2 в). Структурные изменения образцов с высоким содержанием наполнителя, обожженные при 850 °С, обусловлены свойствами твердой составляющей композиций. При повышении температуры возрастает реакционная способность твердых компонентов композиции, расширяются возможности синтеза новообразований за счет взаимодействия составляющих.

Высокий коэффициент вспучивания образцов на основе стеклобоя обеспечен образованием пиропластической массы из наполнителя и насыщением ее газовой фазой за счет дегидратации жидкого стекла.

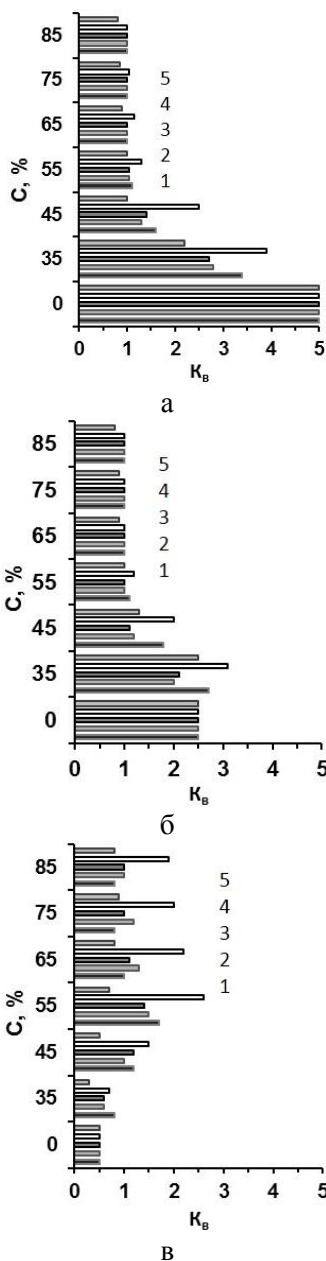


Рис. 2. Влияние содержания наполнителей ( $C, \%$ ) на коэффициент вспучивания ( $K_b$ ) жидкостекляных композиций при различных температурах,  $^{\circ}C$ : а – 450, б – 650, в – 850; 1 – опока; 2 – горючие сланцы; 3 – лигнит-боксит; 4 – стеклобой; 5 – отходы обогащения руд

Fig. 2. Influence of the content of fillers ( $C, \%$ ) on the coefficient of swelling ( $K_b$ ) of liquid-glass compositions at different temperatures,  $^{\circ}C$ : а – 450, б – 650, в – 850; 1 – flask; 2 – slates combustible; 3 – lignite-bauxite; 4 – cullet; 5 – wastes of ore dressing

В этих композициях проявляется многофункциональность жидкого стекла: связывание наполнителя при формировании сырца, снижение температуры пиропластического состояния массы, порообразование. При отсутствии выраженных признаков вспучивания образцы, содержащие другие наполнители, характеризуются повышением пористости структуры за счет выгорания компонентов (горючие сланцы, лигнит-боксит), испарения воды, выделившейся при дегидратации минералов (опока).

Композиция, включающая 35-45% железосодержащих отходов обогащения руд, образует оплавленную массу с бесформенными порами. С повышением концентрации наполнителя при обжиге композиций образуются спеки, пористая структура которых формируется за счет дегидратации алюмосиликатов, разложения пирита, кальцита.

Наибольшей поризующей способностью характеризуются жидкостекляные композиции с ограниченным содержанием наполнителя. Однако формовочные свойства таких масс неудовлетворительны (рис. 1). Для повышения вязкости композиций с высоким содержанием жидкого стекла используют солевые модификаторы [5, 15, 16], которые зачастую вызывают преждевременную потерю пластичности сырьевой массы.

Для регулирования формовочных свойств сырьевой массы исследовано влияние добавок растительного происхождения (табл. 2). Органические наполнители с размером частиц 0,1-0,3 мм добавляли в жидкостекляные композиции на основе стеклобоя, это способствовало отощению сырьевой массы (табл. 2). Рациональное содержание растительной добавки 5-7% позволяет сохранить высокую пористость композиции.

Исследована возможность улучшения свойств формовочных масс при сохранении поризующей способности жидкостекляных композиций за счет комбинированных наполнителей. Показана целесообразность сочетания стеклобоя, обеспечивающего высокую степень вспучивания, с материалами, повышающими вязкость формовочных смесей и способствующими дополнительной поризации композиции, например, горючими сланцами (табл. 3).

Таблица 2

Влияние содержания органических наполнителей (С,%) на пластическую прочность формовочной массы (R) и плотность пористых жидкостекольных композиций ( $\rho$ )

Table 2. Influence of content of organic fillers (C,%) on the plastic strength of molding mass (R) and density of porous liquid glass compositions ( $\rho$ )

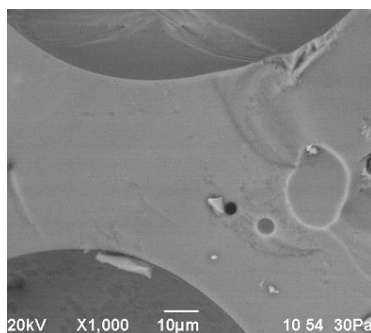
Наполнитель	С, %	R, МПа	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>
Нет	0	0,005	309
Древесные опилки	5	0,025	305
	7	0,038	350
	9	0,043	410
Пшеничная шелуха	5	0,031	300
	7	0,041	303
	9	0,052	365

Таблица 3

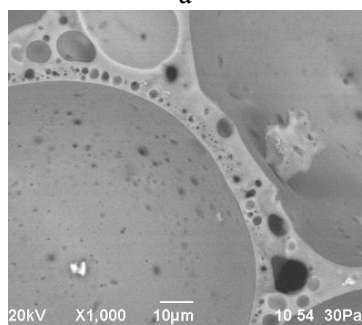
Влияние состава наполнителей на размер пор ( $d_{cp}$ ) и плотность жидкостекольных композиций ( $\rho$ )

Table 3. Influence of the composition of fillers on the pore size ( $d_{cp}$ ) and density of liquid-glass compositions ( $\rho$ )

Состав наполнителя, %		$d_{cp}$ , мм	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>
стеклобой	горючие сланцы		
100	0	0,1	310
85	15	0,2	265
70	30	0,3	240
55	45	0,5	320



а



б

Рис. 3. Микроструктура поризованных жидкостекольных композиций с различными наполнителями: а – стеклобой (100 %); б – стеклобой (70 %) и горючие сланцы (30 %)

Fig. 3. Microstructure of porous liquid-glass compositions with different fillers: а – cullet (100 %); б – cullet (70 %) and slates combustible (30 %)

Аналогичный эффект достигнут при совмещении стеклобоя с опокой и лигнит-бокситом; стеклобоя с опокой и отходами обогащения руд.

Композиции с содержанием 45-55% комбинированного наполнителя имеют улучшенные формовочные свойства и отличаются повышенной пористостью. Структура материалов характеризуется тонкостенными ячейками, мельчайшими полостями в перегородках между порами (рис. 3).

Сочетание наполнителей обеспечивает реализацию различных способов поризации в области пониженных температур, способствует повышению теплозащитных свойств композиций на основе жидкого стекла.

## ВЫВОДЫ

Вид наполнителя определяет состояние формовочной массы и интенсивность процессов термической поризации жидкостекольных композиций.

Показана целесообразность использования комбинированных наполнителей, составленных из материалов, направленно воздействующих на технологические свойства композиций.

Предложены композиции, наполненные смесью стеклобоя с минеральными или органическими веществами, обеспечивающими формуемость сырьевой массы и увеличивающими пористость обожженного материала.

## ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. Корнеев В.В., Данилов В.И. Растворимые жидкие стекла. СПб.: Стройиздат. 1996. 216 с. **Korneev V.V., Danilov V.I.** Soluble liquid glasses. SPb.: Stroyizdat. 1996. 216 p. (in Russian).
2. Wang W.C., Chen B.T., Wang H.Y., Chou H.C. A study of the engineering properties of alkali-activated waste glass material (AAWGM). *Construct. Build. Mater.* 2016. V. 112. N 1. P. 962 – 969. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.03.022.
3. Rafael A.R., Rivera J.F., Gutiérrez R.M. Alkali-activated building materials made with recycled construction and demolition wastes. *Construct. Build. Mater.* 2017. V. 149. N 15. P. 130 – 138. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.05.122.
4. Radayev S., Seleznyova O., Pyukhin K., Ivanov K., Forosevich N. The problem of structurization of liquid glass. *Mater. Sci. Forum.* 2016. V. 871. N 9. P. 90 – 95. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.871.90.
5. Разговоров П.Б. Создание неорганических композиций на основе модифицированных водорастворимых силикатов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2012. Т. 55. Вып.10. С. 3 – 14. **Razgovorov P.B.** Creation of inorganic compositions on base of modified water-soluble silicates. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2012. V. 55. N 10. P. 3 – 14 (in Russian).
6. Jiang X.J., Yun Y., Hu Z.H. Development of non-autoclaved aerated concrete by alkali activated phosphorus slag. *Advan.*

- Mater. Res.* 2011. V. 250 – 253. N 5. P. 1147 – 1152. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.250-253.1147.
7. **Mészárosóvá L., Drochytka R.** Physical-mechanical aspects of preparing thermal insulation materials on the basis of liquid (water) glass. *Advan. Mater. Res.* 2014. V. 897. N 2. P. 117 – 120. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.897.117.
  8. **Куликов В.Г.** Обоснование критерия идентификации ячеистых структур функциями состояния. *Совр. строит-во и архитекм.* 2018. № 1. С. 18 – 24. DOI: 10.18454/mca.2017.05.3. **Kulikov V.G.** Substantiation of the criterion for the identification of cellular structures by state functions. *Sovr. Stroit. Arhitekt.* 2018. N 1. P. 18 – 24 (in Russian). DOI: 10.18454/mca.2017.05.3.
  9. **Miruk O.** Development of cellular structure composites for energy efficient construction. *Energy Procedia.* 2017. V. 128. N 9. P. 469 – 476. DOI: 10.1016/j.egypro.2017.09.032.
  10. **Yang K.H., Lee K.H., Song J.K., Gong M.H.** Properties and sustainability of alkali-activated slag foamed concrete. *J. Cleaner Product.* 2014. V. 68. N 1. P. 226 – 233. DOI: 10.1016/j.jclepro.2013.12.068.
  11. **Rakhimova N.R., Rakhimov R.Z.** Alkali-activated cements and mortars based on blast furnace slag and red clay brick waste. *Mater. Design.* 2015. V. 85. N 15. P. 324 – 331. DOI: 10.1016/j.matdes.2015.06.182.
  12. **Esmaily H., Nuranian H.** Non-autoclaved high strength cellular concrete from alkali activated slag. *Construct. Build. Mater.* 2012. V. 26. N 1. P. 200 – 206. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2011.06.010.
  13. **Shi C., Krivenko P.V., Roy D.M.** Alkaliactivated cements and concretes. London, New York: Taylor & Francis Publisher. 2006. 376 p.
  14. **Kim G.B., Jang I.Y., Kim S.K., Lee K.W.** A properties of concrete using LCD waste glass subjected to sulfate attack. *Key Eng. Mater.* 2018. V. 773. N 7. P. 233 – 237. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.773.233.
  15. **Лотов В.А., Кутугин В.В., Ревенко В.А.** Управление процессами поризации термопеносиликатных изделий на основе жидкого стекла. *Стекло и керамика.* 2009. № 11. С. 19 – 22. **Lotov V.A., Kutugin V.V., Revenko V.A.** Management of the processes of the thermosetting of thermosilicate products based on liquid glass. *Steklo Keramika.* 2009. N 11. P. 19 – 22 (in Russian).
  16. **Mizuriae S.A., Zhigulina A.Yu., Solopova G.S.** Production technology of waterproof porous aggregates based on alkali silicate and non-bloating clay for concrete of general usage. *Procedia Engineering.* 2015. V. 111. P. 540 – 544. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.07.038>.
  17. **Vėjelis S., Lekūnaitė-Lukošiūnė L., Šeputytė-Jucikė J.** Loose fill material from hemp shives and binding material for thermal insulation and structural use. *Materials Science Forum.* 2017. V. 908. N 10. P. 134 – 138. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.908.134>.
  18. **Redden R., Neithalath N.** Microstructure, strength, and moisture stability of alkali activated glass powder-based binders. *Cement and Concrete Composites.* 2014. V. 45. N 1. P. 46 – 56. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.09.011>.
  19. **Loganina V.I., Kislitsyna S.N., Mazhitov Y.B.** Properties of polysilicate binders for sol-silicate paints. *Advanced Materials Research.* 2018. V. 1147. N 5. P. 1 – 4. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1147.1>.
  20. **Coppola L., Coffetti D., Crott E.** Pre-packed alkali activated cement-free mortars for repair of existing masonry buildings and concrete structures. *Construction and Building Materials.* 2018. V. 173. N 6. P. 111 – 117. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.04.034>.

Поступила в редакцию 02.10.2018  
Принята к опубликованию 15.11.2019

Received 02.10.2018  
Accepted 15.11.2019