МОКРЫЙ СПОСОБ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ЖИДКОГО СТЕКЛА НА КРЕМНЕЗЕМИСТЫХ ДОБАВКАХ

©^{1,2} С.-А. Ю. Муртазаев, ^{1,2} М. Ш. Саламанова, ³ Ю. И. Корянова

¹ГГНТУ им. акад. М. Д. Миллионщикова, Грозный, Россия

²КНИИ им. Х. И. Ибрагимова РАН, Грозный, Россия

³Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону, Россия

Сравнительный анализ технологий вяжущих веществ показал, что водный раствор натриевых щелочных силикатов обладает высокой вяжущей способностью, способствует образованию прочного цементного камня, хорошо совмещается с компонентами как минерального, так и органического происхождения. В работе приводятся факты перспективности применения в строительстве жидкого натриевого стекла.

Предлагаемая ускоренная методика получения натриевого жидкого стекла мокрым способом с использованием кремнеземистых добавок позволит решить проблемы выбросов углекислоты в атмосферу и расширить сырьевую базу за счет применения некондиционного местного сырья.

Ключевые слова: жидкое стекло, вулканический туф, кварцевые пески, едкий натр, тонкодисперсные порошки.

На протяжении многих лет портландцемент считается одним из наиболее востребованных строительных материалов, производственный потенциал которого определяет экономику в регионе, да и в стране в целом. Эффективность и многофункциональность этого вяжущего не требует доказательств и, безусловно, этот продукт вне конкуренции будет на многие годы. Но существуют и негативные последствия карбонатной технологии, наносящие огромный вред экологии в результате загрязнения атмосферы и окружающей среды значительными выбросами углекислого газа и высокодисперсной реакционной пыли и достаточно опасной для человеческого общества и живых существ. Все это в комплексе и наталкивает на мысль о необходимости поиска нового материала, обладающего вяжущими свойствами, но менее энерго- и ресурсоемкого, не требующего высокотемпературной обработки и огромной сырьевой базы.

Интерес остановился на щелочных вяжущих, так как известен практический опыт применения шлакощелочных цементов, который показал, что в былые времена эта технология повсеместно использовалась в Европе и США

в строительных целях и конкурировала с портландцементом. Да и сейчас вяжущие щелочного затворения широко применяются в таких развитых странах, как Япония, Великобритания, Нидерланды, Сингапур и др., и в приоритете производители стремятся ликвидировать последствия производства клинкерного цемента.

Наиболее широко применяют в строительстве жидкое натриево-стекло, и обоснован этот выбор тем, что водный раствор натриевых щелочных силикатов обладает высокой вяжущей способностью, содействует образованию прочного цементного камня, хорошо совмещается с компонентами как минерального, так и органического происхождения, к тому же следует отметить такие свойства, как нетоксичность и негорючесть материала.

Водный раствор натриевого жидкого стекла характеризуется низким силикатным модулем, который изменяется в пределах $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 1-4$; более детальные фазовые превращения безводной системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ можно рассмотреть на диаграмме рисунка 1, и происходят они при температурных изменениях и варьировании доли оксида кремния [1].

Рис. 1. Диаграмма состояния системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ [1]

При фазовых переходах в зависимости от изменения температуры силикат натрия система $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ может проявляться в трех бинарных соединениях:

- $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ортосиликат натрия;
- $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ метасиликат натрия;
- $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ дисиликат натрия.

Ортосиликат натрия $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ плавится incongruently при температуре 1118°C с преобразованием в расплав и твердую фазу различных составов. Метасиликат и дисиликат натрия плавятся congruently при температурах 1086°C и 874°C соответственно с переходом в расплав и твердую фазу одного состава. Для безводной системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ можно выделить следующие эвтектические равновесные фазы при 1022°C , 846°C и 793°C . Из приведенных соединений метасиликат натрия можно охарактеризовать как наиболее эффек-

тивный щелочной раствор, позволяющий получать цементный камень высокой водостойкости и прочности.

Из известных методов приготовления этого жидкостеклянного связующего сухой способ наиболее распространён, но производство требует высоких температур (1050°C) для плавления «силикат-глыбы» [2-6]. Но сравнивая эту технологию с технологией портландцемента, следует отметить снижение расхода тепла в 2,1 раза, выбросов углекислоты в атмосферу до 153,9 кг на одну тонну сплава, а с учетом $\approx 50-55\%$ воды, присутствует уменьшение доли CO_2 до 70-76 кг [7, 8].

Мокрый способ получения натриевого жидкого стекла основан в диспергации тонкодисперсного диоксида кремния в высококонцентрированном растворе едкого натрия. При этом для получения одной тонны жидкого

стекла необходимо 212 МДж теплоты, или 57 кВт·ч электроэнергии, что в 25,7 раз меньше энергозатрат, чем на производство одной тонны клинкера, и в 13 раз меньше, чем производство одной тонны жидкого стекла сухим методом.

Таким образом, мокрый способ получения жидкостекольного связующего позволит решить и проблему выбросов углекислоты в атмосферу, появится возможность получать щелочной раствор в больших объемах с использованием доступного некондиционного местного сырья [9].

В данной работе приводится методика приготовления раствора натриевого жидкого стекла из местного материала мокрым способом в лабораторных условиях. На подготовительном этапе необходимо приготовить 40% раствор едкого натра плотностью 1430 кг/м^3 и высокодисперсные порошки с высоким содержанием кремнезема. Тонкодисперсные порошки готовились из горных пород с высоким содержанием кремнезема, кварцевых стекольных песков и вулканического туфа тонким измельчением в течение 1 часа в вибрационной шаровой мельнице. Тонкоизмельченные порошки просеи-

вались через сито размером в свету $0,315 \text{ мм}$. Подготовленные таким образом порошки, 40% раствор щелочи и вода смешивались в соответствующих пропорциях и помещались в закрытый сосуд для выдерживания в сушильном шкафу при температуре 95°C в течение 2,5 часов.

Полученный щелочной раствор в виде суспензии помещали на 5-7 минут в лабораторную центрифугу типа MPW-20 для отделения нерастворимого остатка, число оборотов составляло 5000 в минуту. В результате получали жидкое стекло, суспензию нерастворимого остатка сметанообразной консистенции (рис. 2), нерастворимый густой остаток, который отделяется безвозвратно.

Для приготовления жидкого стекла длительными экспериментальными исследованиями были смоделированы композиции щелочного раствора следующих составов, мас. %:

Состав 1:

- 40% раствор NaOH – 26,4;
- порошок из стекольных песков $S_{\text{уд}} 1166 \text{ м}^2/\text{г}$ – 24,2;
- вода – 49,4.

Рис. 2. Щелочной раствор и суспензия из вулканического туфа (справа) и кварцевых песков (слева)

Таблица 1.

Результаты смешанной части жидкого стекла

№ состава	Минеральная добавка	Концентрация SiO_2 , г/л / модуль в зависимости от времени термообработки, ч			$\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ мас. %
		2	8	20	
1	Кварцевый песок	121/1,10	116/1,07	121/1,10	48,0
2	Вулканический туф	87/0,84	88/0,85	88/0,87	35,2

Состав 2:

- 40% раствор NaOH – 26,4;
- порошок вулканического туфа
- $S_{\text{уд}} 1325 \text{ м}^2/\text{г}$ – 24,2;
- вода – 49,4.

Варьируя продолжительностью теплового воздействия, изучали влияние этого фактора на силикатный модуль и концентрацию кремнезема в щелочном растворе, количество аморфного $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ определяли с помощью растрового электронного микроскопа Quanta 3D 200 i, результаты исследований представлены в таблице 1.

Полученные результаты исследований показали, что по количеству аморфного кремнезема вулканический туф уступает кварцевым стекольным пескам на 35%, силикатный модуль – на 30%. Следовательно, даже при высоком содержании кремнезема в обоих породах, вулканический туф содержит меньше аморфных минералов. Концентрация SiO_2 и силикатный модуль в исследуемых растворах не зависят от продолжительности теплового

воздействия. Если учитывать погрешность в методике определения этих показателей ($\pm 10\%$), можно полагать, что активный кремнезем вступает в реакцию с едким натром в течение первых двух часов выщелачивания с образованием щелочных силикатов. Добавки вулканического происхождения содержат в своем составе минералы алюмосиликатной природы, типа альбита, микроклина, мусковита, которые так же как и аморфный кремнезем могут вступать в реакцию с катионами щелочных металлов с образованием гидроалюмосиликатов. подобных природному минералу цеолиту [10-15].

Исследования химического анализа показали (табл. 2, рис. 3), что фильтрат и суспензия имеют отличный оксидный набор, фильтрат характеризуется более высокой щелочностью $n = 0,43$, суспензия насыщена кремнеземом $n = 2,6$, именно смесь этих растворов и позволит достичь нужный силикатный модуль. На микрофотографиях различного увеличения жидкостеклового связующего на основе кварцево-

Таблица 2.

Химический состав щелочного раствора на кварцевых песках, %

Оксиды	Фильтрат	Суспензия
Al_2O_3	1,88	3,26
SiO_2	28,95	67,25
K_2O	1,76	1,22
MgO	0,44	-
Na_2O	66,97	25,83
CaO	-	0,23
Fe_2O_3	-	2,21

а) кристаллы
фильтрата

б) кристаллы
суспензии

Рис. 3. Микрографии жидкостеклового связующего
на основе кварцевого песка: фильтрат (а), суспензия (б)

Рис. 4. Микрографии жидкостеклового связующего на основе вулканического туфа: фильтрат (а), суспензия (б)

Таблица 3.

Химический состав щелочного раствора на вулканическом туфе, %

Оксиды	Фильтрат	Суспензия
Al_2O_3	4,31	3,63
SiO_2	39,58	42,14
K_2O	4,23	2,36
CaO	-	1,99
Na_2O	51,88	49,88

го песка: фильтрат (а), суспензия (б) зафиксированы скопления высокодисперсных бесформенных микрочастиц, местами пластинчатых кристаллических образований и игольчатых вкраплений по результатам электронно-зондового анализа соответствующие натриевому гидросиликату состава $Na_2[Si_4O_{10}] \cdot 4H_2O$.

На микрофотографиях различного увеличения жидкостекольного связующего на основе вулканического туфа (табл. 3, рис. 4): фильтрат (а), суспензия (б) зафиксированы высокодисперсные кристаллические образования в виде скрученных волокон, переплетенных по всей структуре.

Внешняя форма образований видоизменяется в зависимости от $SiO_2/CaO/Na_2O$, так, игольчатая структура характерна для составов $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0,59SiO_2 \cdot 0,012Na_2O \cdot aq$, пластинчатая структура – для составов $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 1,02SiO_2 \cdot 0,03Na_2O \cdot aq$, скручивание пластин в волокна – $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 1,805SiO_2 \cdot 0,378Na_2O \cdot aq$, $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2,02SiO_2 \cdot 0,45Na_2O \cdot aq$ и

при переходе волокон в частицы неправильной формы – $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2,46SiO_2 \cdot 0,54Na_2O \cdot aq$.

Таким образом, в процессе получения щелочных растворов мокрым способом алюмосиликатные соединения нерастворимого осадка способны перестраиваться, образуя гидрат нефелина и метастабильные соединения алюмосиликатного состава. Кремнезем, содержащийся в избытке в системе и переходящий в раствор при выщелачивании, также способен синтезировать новообразования, связывающие свободную щелочь, повышая тем самым прочность строительных композитов щелочного затворения.

Таким образом, мелкие стекольные некондиционные пески являются перспективным и доступным сырьем для получения менее затратного затворителя, в составе которого формируются цеолитовые фазы, являющиеся затравками в процессе структурообразования бетонов на бесклнкерных вяжущих щелочного затворения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kracek F.C. The System Sodium Oxide-Silica. // The Journal of Physical Chemistry. 1930. №34. P. 1583-1598.
2. Bazhenov Yu. N., Murtazaev S-A. Yu., Salamanova M. Sh., Saidumov M. S. High-Performance SCC-Concrete at Earthquake Resistant Construction (Высококачественные СУБ-бетоны для сейсмостойкого строительства) // INTERNATIONAL JOURNAL OF ENVIRONMENTAL & SCIENCE EDUCATION 2016, VOL. 11, NO. 18, 12779-12786 Article Number: ijese. 2016.950 Published Online: September 28, 2016 Article Views: 3 | Article Download: 6. URL <https://www.atlantispress.com/proceedings/isees-19/125914231>
3. Korolev E. V. Filled Binder for the Water-Glass Based Radiation-Protective Composites / E. V. Korolev, A. N. Grishina // Advanced Materials Research. 2013. Vol. 746. P. 281-284.
4. Тойб М. Механизмы неорганических реакций / М. Тойб. М.: Мир, 1975. 275 с.
5. Корнеев В. И. Растворимое и жидкое стекло / В. И. Корнеев, В. В. Данилов. СПб: Стройиздат, 1996. 216 с.

6. *Andersson K. R.* Polymerization and Colloid Formation in Silicate Solutions / K. R. Andersson, Dent Glasser L. S., D. N. Smith // Journal of the American Chemical Society. 1982. Ch. 8. P. 115-131.
7. *Salamanova M. Sh., Ismailova Z. Kh., Bisultanov R. G.* Obtaining sodium silicate solutions for the activation of mineral powders (Получение силикат натриевых растворов для активации минеральных порошков) // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 3rd International Symposium on Engineering and Earth Sciences (ISEES 2020). 2020. C. 012057. DOI: 10.1088 / 1757-899X / 905/1/012057
8. *Salamanova M. Sh., Murtazayev S-A. Yu., Alaskhanov A. Kh.* Structural Formation of a Clinkless Cement Binding Alkali Battery with Thermoactivated Margel (Структурообразование бесклинкерного цементного вяжущего щелочного затворения с термоактивированным мергелем) // Materials Science Forum (Volume 1011). P 8-13. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.1011.8>
9. *Salamanova M. Sh., Batayev D. K.-S., Uzaeva A. A.* Recipes of Knitting Systems Alkaline Activation Using Natural Raw Materials of the Chechen Republic (Рецептуры вяжущих систем щелочной активации с использованием природного сырья Чеченской Республики) // Materials Science Forum (Volume 1011), P 1-7. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.1011.1>
10. *Саламанова М.Ш.* Высококачественные модифицированные бетоны с использованием вяжущего на основе реакционно-активного минерального компонента / Саламанова М.Ш., Муртазаев С-А. Ю., Бисултанов Р.Г., Муртазаева Т. С-А. // Строительные материалы. 2016. № 8. С. 74-80. (№ 790 Перечня изданий, входящих в международные, реферативные базы данных и системы цитирования (Chemical Abstracts)).
11. *Саламанова М.Ш., Муртазаев С-А. Ю.* Цементы щелочной активации: возможность снижения энергоемкости получения строительных композитов // Строительные материалы. 2019. № 7. С. 32-41. (№ 790 Перечня журналов ВАК) Индексируется в Russian Science Citation Index на платформе Web of Science.
12. *Nesvetaev G., Koryanova Y., Zhilnikova T.* On effect of superplasticizers and mineral additives on shrinkage of hardened cement paste and concrete // MATEC Web of Conferences 27. Сер. «27th R-S-P Seminar, Theoretical Foundation of Civil Engineering (27RSP), TFOCE 2018». 2018. C. 04018.
13. *Stelmakh S. A.* Selection of the composition for centrifuged concrete, types of centrifuges and compaction modes of concrete mixtures / S. A. Stelmakh, M. P. Nazhnev, E. M. Shcherban, A. V. Yanovskaya, A. V. Cherpakov // Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications (PHENMA 2018) Abstracts & Schedule. Edited by Yun-Hae Kim, I. A. Parinov, S.-H. Chang. 2018. C. 337.
14. *Shuisky A., Stelmakh S., Shcherban E., Torlina E.* Recipe-technological aspects of improving the properties of non-autoclaved aerated concrete / A. Shuisky, S. Stelmakh, E. Shcherban, E. Torlina // MATEC Web of Conferences. Сер. «International Conference on Modern Trends in Manufacturing Technologies and Equipment, ICMTMTE 2017». 2017. C. 05011.
15. *Солдатов А.А.* Строительные материалы на основе жидкого стекла / Солдатов А.А., Сариев И.В., Жаров М.А., Абдураимова М.А. // Актуальные проблемы строительства, транспорта, машиностроения и техносферной безопасности. Материалы IV-й ежегодной научно-практической конференции Северо-Кавказского федерального университета. Н.И. Стоянов (отв. ред.). 2016. С. 192-195.

WET METHOD FOR PREPARING LIQUID GLASS ON SILICA ADDITIVES

©^{1,2} S-A. Yu. Murtazaev, ^{1,2} M. Sh. Salamanova, ³ Yu. I. Koryanova

¹GSTOU named after acad. M. D. Millionshchikov, Grozny, Russia

²Complex Research Institute named after
Kh. I. Ibragimov of the RAS, Grozny, Russia

³Don State Technical University, Rostov-on-Don, Russia

A comparative analysis of the technologies of binders showed that an aqueous solution of sodium alkaline silicates has a high binding capacity, promotes the formation of a durable cement stone, and is well combined with components of both mineral and organic origin. The paper presents the facts of the prospects for the use of liquid sodium glass in construction.

The proposed accelerated method for obtaining sodium water glass by the wet method using silica additives will solve the problem of carbon dioxide emissions into the atmosphere and expand the resource base through the use of substandard local raw materials.

Keywords: liquid glass, volcanic tuff, quartz sands, caustic soda, fine powders.

REFERENCES

1. Kracek, F. C. The System Sodium Oxide-Silica. *The Journal of Physical Chemistry*. 1930. № 34. P. 1583-1598.
2. Bazhenov, Yu. N., Murtazaev, S-A. Yu., Salamanova, M. Sh. and Saidumov, M. S. 'High-Performance SCC-Concrete at Earthquake Resistant Construction (Vysokokachestvennyye SUB-betony dlya seismostoikogo stroitel'stva)'. *International journal of environmental & science education 2016*, VOL. 11, NO. 18, 12779-12786 Article Number: ijese. 2016.950. Published Online: September 28, 2016 Article Views: 3 | available at: 6. URL <https://www.atlantispress.com/proceedings/isees-19/125914231>
3. Korolev, E. V. Korolev, E. V. and Grishina, A. N. (2013) 'Filled Binder for the Water-Glass Based Radiation-Protective Composites'. *Advanced Materials Research*. Vol. 746. P. 281-284.
4. Toub, M. (1975) *Mekhanizmy neorganicheskikh reaktsii*. [Mechanisms of inorganic reactions]. M. Toub. Mir, Moscow, 275 p.
5. Korneev, V. I. and Danilov, V. V. (1996) *Rastvorimoe i zhidkoe steklo*. [Soluble and liquid glass]. Stroiizdat. Saint Petersburg, 216 p.
6. Andersson, K.R. Dent, Glasser, L. S. and Smith, D. N. (1982) 'Polymerization and Colloid Formation in Silicate Solutions'. *Journal of the American Chemical Society*. Ch. 8. Pp. 115-131.
7. Salamanova, M. Sh., Ismailova, Z. Kh. and Bisultanov, R. G. (2020) 'Obtaining sodium silicate solutions for the activation of mineral powders (Poluchenie silikat natrievykh rastvorov dlya aktivatsii mineral'nykh poroshkov)'. *V sbornike: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 3rd International Symposium on Engineering and Earth Sciences (ISEES 2020)*. P. 012057. DOI: 10.1088 / 1757-899X / 905/1/012057
8. Salamanova, M. Sh., Murtazayev, S-A. Yu. and Alaskhanov A. Kh. 'Structural Formation of a Clinkless Cement Binding Alkali Battery with Thermoactivated Margel' (Strukturoobrazovaniya besklinskernogo tsementnogo vyazhushchego shchelochnogo zatvoreniya s termoaktivirovannym mergelem). *Materials Science Forum* (Volume 1011), P. 8-13. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.1011.8>
9. Salamanova, M. Sh., Batayev, D. K.-S. and Uzaeva, A. A. 'Recipes of Knitting Systems Alkaline Activation Using Natural Raw Materials of the Chechen Republic' (Retseptury vyazhushchikh

- sistem shchelochnoi aktivatsii s ispol'zovaniem prirodnogo syr'ya Chechenskoj Respubliki). *Materials Science Forum* (Volume 1011), P 1-7, available at: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.1011.1>
10. Salamanova, M. Sh., Murtazaev, S-A. Yu., Bisultanov, R. G. and Murtazaeva, T. S-A. (2016) 'Vysokokachestvennyye modifitsirovannyye betony s ispol'zovaniem vyazhushchego na osnove reaktsionno-aktivnogo mineral'nogo komponenta'. *Stroitel'nye materialy*. №8. Pp. 74-80. (№790 Perechnya izdaniy, vkhodyashchikh v mezhdunarodnyye, referativnyye bazy dannykh i sistemy tsitirovaniya (Chemical Abstracts))
 11. Salamanova, M. Sh., and Murtazaev, S-A. Yu. (2019) 'Tsementy shchelochnoi aktivatsii: vozmozhnost' snizheniya energoemkosti polucheniya stroitel'nykh kompozitov'. [Cements of alkaline activation: the possibility of reducing the energy consumption of obtaining building composites. Building materials]. *Stroitel'nye materialy*. №7. Pp. 32-41. (№790 Perechnya zhurnalov VAK) Indeksiruetsya v Russian Science Citation Index na platforme Web of Science
 12. Nesvetaev, G., Koryanova, Y. and Zhilnikova, T. (2018) 'On effect of superplasticizers and mineral additives on shrinkage of hardened cement paste and concrete'. *V sbornike: MATEC Web of Conferences 27. Ser. "27th R-S-P Seminar, Theoretical Foundation of Civil Engineering (27RSP), TFOCE 2018"*. Pp. 04018.
 13. Stelmakh, S. A., Nazhiev, M. P., Shcherban, E. M., Yanovskaya, A. V., and Cherpakov A. V. (2018) 'Selection of the composition for centrifuged concrete, types of centrifuges and compaction modes of concrete mixtures'. *Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications (PHENMA 2018)*. Abstracts & Schedule. Edited by Yun-Hae Kim, I.A. Parinov, S.-H. Chang. P. 337.
 14. Shuisky, A., Stelmakh, S., Shcherban, E. and Torlina, E. (2017) 'Recipe-technological aspects of improving the properties of non-autoclaved aerated concrete'. *MATEC Web of Conferences Ser. "International Conference on Modern Trends in Manufacturing Technologies and Equipment, ICMTMTE 2017"*. P. 05011.
 15. Soldatov, A. A., Sariyev, I. V., Zharov, M. A. and Abduraimova, M. A. (2016) 'Stroitel'nye materialy na osnove zhidkogo stekla'. *V sbornike: Aktual'nye problemy stroitel'stva, transporta, mashinostroeniya i tekhnosfernoi bezopasnosti. Materialy IV-i ezhegodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii Severo-Kavkazskogo federal'nogo universiteta. N.I. Stoyanov (otvetstvennyi redaktor)*. [Building materials based on liquid glass. In the collection: Actual problems of construction, transport, mechanical engineering and technosphere safety. Materials of the IV-th annual scientific-practical conference of the North Caucasus Federal University. N.I. Stoyanov (executive editor), p. 192-195.