

На правах рукописи



Снадин Евгений Валерьевич

**Строительная газокерамика на основе трепеловидно-кремнистых
разновидностей природных опок**

Специальность 05.23.05 – Строительные материалы и изделия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Пенза – 2019

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Пензенский государственный университет архитектуры и строительства».

Научный руководитель: доктор технических наук, доцент
Береговой Виталий Александрович

Официальные оппоненты: **Чумаченко Наталья Генриховна**,
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Самарский государственный
технический университет», заведующий ка-
федрой «Производство строительных мате-
риалов, изделий и конструкций»

Родин Александр Иванович,
кандидат технических наук, доцент, ФГБОУ
ВО «Национальный исследовательский
Мордовский государственный университет
им. Н.П. Огарёва», доцент кафедры «Строи-
тельные материалы и технологии»

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Белгородский государственный
технологический университет им. В.Г. Шу-
хова», г. Белгород

Защита состоится 28 февраля 2020 г. в 13-00 на заседании диссертаци-
онного совета Д 212.184.01, созданного на базе Пензенского государствен-
ного университета архитектуры и строительства, по адресу: 440028, г. Пен-
за, ул. Германа Титова, д. 28, корпус 1, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Пензенского госу-
дарственного университета архитектуры и строительства и на сайте
[http://dissovet.pguas.ru/index.php/contact-us/d-212-184-01/107-13-snadin-
evgeniy-valerievich](http://dissovet.pguas.ru/index.php/contact-us/d-212-184-01/107-13-snadin-evgeniy-valerievich).

Автореферат разослан 28 декабря 2019 года.

Учёный секретарь диссертационного
совета Д 212.184.01



Бакушев
Сергей Васильевич

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования. Ускорение темпов строительства современного и доступного по цене жилья повышенной тепловой эффективности является важной составляющей в реализации национального проекта «Доступное и комфортное жилье – гражданам России». Это предполагает создание технологий в области строительного материаловедения, способствующих увеличению объемов производства доступных по стоимости конструкционно-теплоизоляционных изделий на основе местного минерального сырья.

Известно, что керамическим строительным материалам свойствен ряд ценных технических качеств – долговечность, химическая и огневая стойкость, прочность, экологичность и пожаробезопасность. В этой связи легкие и ячеистые композиты на керамических матрицах могут рассматриваться как перспективные материалы, имеющие значительный потенциал улучшения теплофизических, прочностных и других важных показателей. Анализ источников патентной информации и результатов, проведенных ранее исследований, свидетельствует о наличии положительного зарубежного опыта применения природных кремнеземов в технологиях пористой керамики, предназначенной для улучшения микроклимата жилых помещений.

Задача повышения качества и ценовой доступности ячеистых обжиговых материалов может быть решена вовлечением в их производство нетрадиционного керамического сырья из местных горных пород. В этом качестве могут выступить природные силициты в виде опочных месторождений, широко распространенных во многих регионах страны.

Исследования направлены на разработку научных основ и практических принципов получения эффективных конструкционно-теплоизоляционных газокерамических материалов, вырабатываемых из наиболее доступных разновидностей опочных пород.

Степень разработанности темы исследования. Работа основана на результатах теоретических и экспериментальных исследований отечественных и зарубежных ученых (Августиник А.И., Альперович И.А., Беркман А.С., Бурлаков Г.С., Верещагин В.И., Горлов Ю.П., Гузман И.Я., Габидуллин М.Г., Завадский В.Ф., Казанцева Л.К., Книгина Г.И., Котляр В.Д., Китайцев В.А., Комов В.М., Мороз И.И., Макмиллан П.У., Овчаренко Г.И., Пивинский Ю.Е., Роговой М.И., Тыкачинский И.Д., Черепанов Б.С., Череватова А.В., Чумаченко Н.Г., Worrall W.E., More F., Shaw D. и др.) в области изучения процессов формирования структуры и свойств легких строительных материалов, в том числе на разнообразных керамических матрицах.

Однако вопросы стабильного получения конкурентоспособной в сравнении с автоклавным ячеистым бетоном газокерамики с минимальной плотностью 400...450 кг/м³ из малопластичных природных компонентов, а также особенности формирования ее структурно-зависимых свойств под влиянием процессов тиксотропного разжижения и последующего обжига

представляют собой актуальную задачу в области технологий теплоэффективных керамических материалов из нетрадиционных природных ресурсов.

Цели и задачи исследования. Целью диссертационной работы является разработка научно обоснованной технологии получения конструкционно-теплоизоляционной газокерамики на основе малопластичного силицитового сырья – природных опок.

Поставленная цель определила следующие задачи:

- изучение структурно-морфологических особенностей и эксплуатационных характеристик современных видов легкой керамики для выявления перечня эффективных решений, используемых при формировании технологических и физико-механических свойств обжиговых пористых материалов;
- исследование химического и минералогического состава опок для определения возможности использования указанного типа силицитового сырья в качестве основного компонента газокерамики;
- исследование закономерностей процессов структурообразования шликерных масс на основе химически модифицированных опочных смесей на этапах получения пористого сырца, а также особенностей их дальнейшего протекания под воздействием высоких температур обжига с целью установления параметров управления процессами получения газокерамики с заданными показателями;
- установление иерархии критериев оптимизации структуры газокерамики на различных масштабных уровнях и обоснование технологических решений, придающих ей комплекс эксплуатационных показателей, превышающих сложившийся к настоящему времени уровень техники и технологии;
- разработка технологии получения конструкционно-теплоизоляционной газокерамики с заданными свойствами на основе природных опок;
- оценка экономической целесообразности производства газокерамики.

Научная новизна работы. Научно обоснована и экспериментально подтверждена возможность получения быстросхватывающихся тиксотропно-уплотняемых ячеистых шликеров на основе высококонцентрированных силицитовых суспензий, вырабатываемых из химически модифицированных опок, с целью изготовления газокерамики повышенной прочности и теплотехнической эффективности.

Установлено, что добавки разжижителей (на примере солей $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, NaOH , Na_2SiO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Na_2CO_3 и органических пластификаторов, содержащих сульфонаты натрия, в сочетании с примесью порошкообразного углерода) в количестве 1 % значительно (более чем в 2,5 раза) снижают динамическую вязкость, способствуя уменьшению водопотребности опочных шликеров на 25...30 % и обеспечивая тем самым хорошую вспучиваемость сырьевых масс при предельно малом водотвердом отношении ($B/T_{\min} = 0,42$).

Определены закономерности формирования минерально-фазового состава силицитовой керамики. Выявлено, что при температурах 900...950 °С происходит взаимодействие компонентов природного силицитового сырья, сопровождающееся частичным превращением минеральной основы в кристобалитовую и тридимитовую фазы, а также связыванием терригенных примесей и флюсующих добавок в упрочняющий стекловидный расплав.

Получены математические модели формирования важнейших технологических и технических характеристик (пластическая прочность, скорость и степень тиксотропного упрочнения, усадка, газообразование, плотность и прочность и др.), в зависимости от количества и вида газообразователя, а также щелочных и органических разжижителей, температурно-временных режимов сушки и обжига.

Теоретическая и практическая значимость работы. Установлены закономерности формирования структурно-зависимых свойств и разработаны на этой основе принципы повышения качества пористых керамических материалов из малопластичного природного сырья на примере трепеловидно-кремнистых опок.

Разработаны технологические принципы формирования ячеистой структуры в керамических материалах из малопластичных сырьевых компонентов за счет реализации потенциала высоковязких шликеров к быстрому упрочнению в результате «золь-гель» трансформации микроструктуры. Результат достигается благодаря подбору оптимальных параметров вибрационного воздействия (амплитуда, частота, время), обеспечивающего пластичность минеральной системы на этапе вспучивания в результате тиксотропного эффекта, усиленного химическими добавками, обеспечивающими самоупрочнение виброструктурированной суспензии без добавления вяжущих веществ.

С использованием опоки получены составы газокерамики плотностью от 450 кг/м³, прочностью на сжатие более 1,3 МПа, и теплопроводностью от 0,09 Вт/(м·°С), что обеспечивает расширение сырьевой базы, снижает энергоемкость и себестоимость материала.

Разработан легко реализуемый на практике способ химической модификации состава шликера газокерамики, основанный на использовании комплексного модификатора, включающего натрийсодержащую разжижающую добавку и флюсующее вещество (стеклобой, легкоплавкие фритты). Показано, что применение модификатора позволяет целенаправленно трансформировать материал межпоровых перегородок в стеклокристаллический композит с заранее заданным соотношением фаз. Это обеспечивает улучшение свойств газокерамики в сравнении с базовыми составами по показателям теплопроводности (~10...15 %), сорбционного увлажнения (~20 %), прочности на сжатие (~1,5...1,7 раза).

Определено влияние рецептурно-технологических факторов на технические свойства силицитовой газокерамики. Подобраны оптимальные тем-

пературные режимы сушки ($T_{\text{суш}} = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$) и обжига ($T_{\text{обж}} = 950\text{ }^{\circ}\text{C}$), обеспечивающие достижение требуемого уровня показателей свойств материала.

Результаты экспериментальных исследований и теоретические положения, полученные при выполнении диссертационной работы, используются в учебном процессе Пензенского ГУАС в рамках подготовки бакалавров и магистров по направлению «Строительство».

Методология и методы исследований. Методологическая основа включает использование общепризнанных научных подходов, базирующихся на эксперименте, системном анализе и обобщении результатов, методах математического планирования и моделирования эксперимента. Порядок выполнения отдельных этапов работы согласуется с системой научных знаний, изложенной в полиструктурной теории строительных материалов академика В.И. Соломатова, а также с законом конгруэнции свойств и оптимальных структур профессора И.А. Рыбьева.

Инструментальное оформление методов исследования включает петрографию, материалографический, рентгенофазовый и дифференциально-термический анализ, стандартизированные приборы и оборудование для оценки физико-механических показателей строительных материалов.

Положения, выносимые на защиту:

- научные и технологические принципы повышения качества обжиговых конструкционно-теплоизоляционных материалов на основе природных силицитов (опок);
- оптимальные составы шликерных смесей и технологические параметры управления процессами формирования макро- и микроструктуры и свойств силицитовой керамики на различных этапах ее получения;
- зависимости плотности, теплопроводности, прочности, усадки, коэффициента вспучивания от количества и вида газообразователя и модификатора, структурно-морфологических особенностей природного сырья, температурно-временных режимов;
- метод прогнозирования тиксотропных свойств с учетом специфики процесса вспучивания высококонцентрированных опочных шликеров;
- технико-экономические показатели применения опочных пород в производстве газокерамических материалов.

Степень достоверности результатов работы. Достоверность обеспечена использованием действующих стандартов, нормативных документов и поверенного оборудования, физико-механическими испытаниями, применением современных методов исследований, повторяемостью результатов при большом объеме экспериментов и их статистической обработкой, проверкой результатов лабораторных исследований в опытно-промышленных условиях.

Апробация результатов работы. Результаты работы представлялись на следующих научно-технических мероприятиях: X Международная конференция «Теория и практика повышения эффективности строительных ма-

териалов», 2015 (Пенза); Молодежный региональный форум «Ласточка-2016», 2016 (Пенза); Молодежный форум ПФО «iВолга-2016», 2016 (Самара); Международный научный форум «Наука молодых – интеллектуальный потенциал XXI века», 2016 (Пенза); XI Международная конференция «Теория и практика повышения эффективности строительных материалов», 2016 (Пенза: ПГУАС); XX Международная выставка «Промышленность. Строительство. Коммунальное хозяйство. Энергосбережение», 2017 (Пенза: ЦНТИ); Национальная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы науки и практики в различных отраслях народного хозяйства», 2018 (Пенза: ПГУАС); XIII Международная конференция «Теория и практика повышения эффективности строительных материалов», 2018 (Пенза: ПГУАС); Всероссийская научная конференция «Наука и образование: проблемы развития строительной отрасли», 2019 (Пенза: ПГУАС), VII Международная научно-практическая конференция «Ресурсоэнергоэффективные технологии в строительном комплексе», 2019 (Саратов: СГТУ имени Гагарина Ю.А.).

Публикации. По теме диссертационного исследования опубликовано 12 научных работ, в том числе шесть работ в российских рецензируемых научных изданиях, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, библиографического списка из 125 наименований. Работа изложена на 174 страницах, включая 54 рисунка и 25 таблиц, имеет два приложения на 16 страницах.

Содержание работы

Во введении сформулированы проблема и обоснована актуальность проводимых исследований, цель работы, задачи исследований, научная новизна и основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе рассмотрены состояние и перспективы развития теории и практики в технологиях теплоэффективных керамических материалов. Сделан анализ отечественной и зарубежной научно-технической литературы, посвященной особенностям разработки составов и способам формирования макроструктуры в сырьевых смесях на основе различных видов керамического сырья. Сравнение показателей силицитовой керамики и существующих видов пористых керамических изделий показало высокий потенциал конкурентоспособности газокерамических материалов на основе природных опок.

В России наиболее значимые результаты по данному направлению исследований получены учеными научно-исследовательских центров и университетов НИИСтройкерамика, ВНИИСтром, НИИКерамзит, НИИЖБ, БГТУ им. В.Г. Шухова, ВолгГТУ, ДГТУ, НИУ МГСУ, НГАСУ (Сибстрин), КазГАСУ, СамГТУ, ТПУ. Однако, несмотря на имеющиеся достижения,

объемы промышленного производства пористой строительной керамики остаются незначительными. Отечественные заводы, выпускающие такие изделия («Kerakam», «Porotherm», «Proton» и др.), ориентированы на применение зарубежных технологий, основанных на способе выгорающих добавок.

Из анализа результатов опубликованных работ сформулирована рабочая гипотеза о возможности существенного улучшения показателей свойств газокерамики на основе микропористых силицитовых пород за счет интенсификации процессов формирования начальной ячеистой структуры, достигаемой химическим модифицированием и вибровспучиванием высоконаполненных опочных шликеров с окончательным закреплением пористой структуры обжигом.

Во второй главе приведены характеристики опочных пород, представленных в основном кремнистой и трепеловидной разновидностями (таблица 1), а также модифицирующих материалов для получения пористой силицитовой керамики – газообразователей (катализаторов процесса) – Al , H_2O_2 (С, K_2MnO_4); разжижителей с дополнительным флюсующим эффектом – Na_2CO_3 ; $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; NaF ; Li_2CO_3 ; K_2CO_3 ; $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$; пластификаторов – нафталинметилсульфонат натрия (С-3), лигносульфонат технический (ЛСТ), модифицированный полиэфиркарбоксилат (Melflux 1641F), сульфонируемый меламин (Melment F15G); плавней – тонкомолотый бой стекла (оптического, тарного, оконного).

Таблица 1– Химический состав опочных пород

Оксид	Содержание			Оксид	Содержание		
	min	max	medium		min	max	medium
SiO_2	84,85	88,95	86,90	CaO	1,1	1,48	1,29
Al_2O_3	1,8	2,2	2,00	MgO	0,48	0,78	0,63
Fe_2O_3	1,8	2,0	1,90	п.п.п.	6,66	7,3	6,98

Методами рентгенофазового и химического анализов установлено, что основными рентгено-идентифицируемыми компонентами являются β -кварц и γ -тридимит (25...40 %); содержание аморфного кремнезема колеблется в пределах 55...70 %.

Для изготовления образцов использовали тонкомолотое опочное сырье ($S_{\text{уд}}=600...650 \text{ м}^2/\text{кг}$). Определение физико-механических свойств шликеров, сырцовых масс и керамики осуществлялось согласно методикам действующих ГОСТ. В работе применяли методы математического планирования эксперимента и статистической обработки результатов исследований.

Третья глава посвящена исследованию физико-химических процессов, сопровождающих формирование состава и структуры силицитовой газокерамики.

С целью создания ячеистой структуры был выбран малоэнергоемкий и легко реализуемый на практике способ «холодного» вспучивания шликер-

ной массы с последующим обжигом пористого сырца. После проведения экспериментов по определению реотехнологических свойств опочного шликера и их соответствия кинетике процесса выделения газовой фазы в качестве основного газообразователя отобрана перекись водорода.

Влияние добавок-катализаторов на процесс разложения H_2O_2 устанавливали с использованием гомогенных (соли натрия, органические пластификаторы) и гетерогенного (тонкомолотый технический углерод) катализаторов. Применение гетерогенного катализатора обеспечивает максимальную степень использования газообразующей способности (~94 %). Эффективность применения гомогенных катализаторов существенно различается; для соды, как наиболее активной добавки, она составляет 88...90 %.

Влияние органических пластификаторов на кинетику выделения кислорода изучали на примере добавок С-3 и ЛСТ (1,35 %). Установлено, что суммарный объем газа не существенно зависит от вида пластификатора и может быть рассчитан по зависимости:

$$V = V_{\max} \cdot (1 - \exp^{-b\tau}), \quad (1)$$

где $V_{\max}$ – максимальный объем газа, мл;

τ – время, мин;

b – параметр процесса, зависящий от вида пластификатора.

Влияние комплексных катализаторов на процесс газообразования показано на рисунке 1.

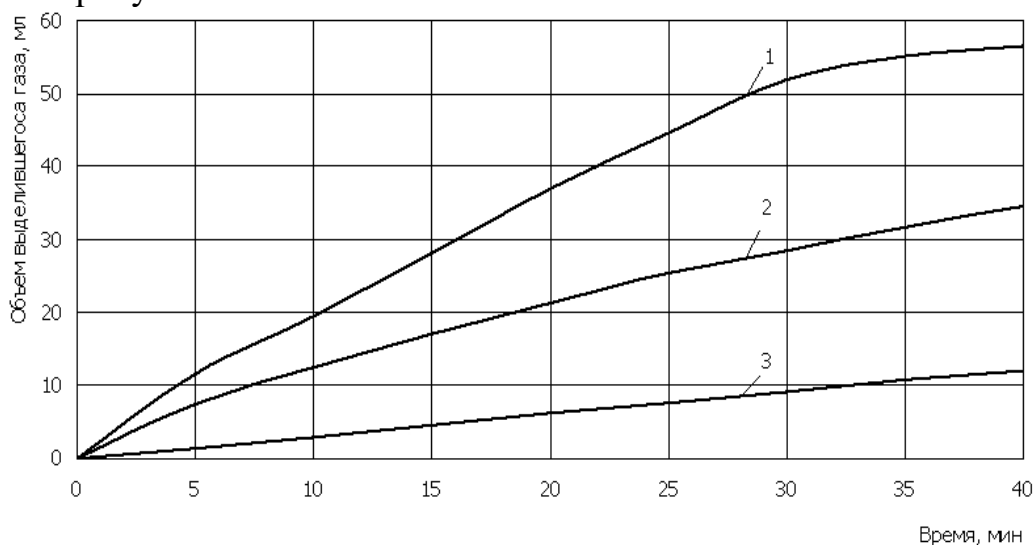


Рисунок 1 – Кривая газообразования при разложении 3%-го раствора H_2O_2 (5 мл) в присутствии катализатора: 1 – Na_2CO_3 (0,85 %) + K_2MnO_4 (0,005 %); 2 – Na_2CO_3 (0,85 %) + С (0,85 %); 3 – Na_2CO_3 (1,7 %)

С учетом дополнительных тепло- и порогенерирующего эффектов, возникающих при обжиге сырца, добавка тонкомолотого угля является наиболее приемлемым катализатором, позитивное воздействие которого усиливается в присутствии Na_2CO_3 (кривая 2 на рисунке 1).

Совместное влияние катализаторов на процесс газообразования изучали с использованием методов математического планирования эксперимента. Полученные зависимости указывают на преобладающее влияние порошкообразного углерода на объем водорода, выделяющегося из смеси. На временном промежутке 20...35 минут это влияние усиливается при добавлении K_2MnO_4 . Оптимальными диапазонами содержания компонентов являются (% от массы): $1 \leq Na_2SiO_3 \leq 2$; $0,51 \leq C \leq 0,67$; $0,004 \leq K_2MnO_4 \leq 0,005$.

С целью понижения водопотребности шликерной массы использовали химическое модифицирование базового состава разжижающими и пластифицирующими добавками. В качестве разжижителей опробовали соли натрия, лития и калия, часть из них была предварительно отобрана на этапе исследования процессов газообразования.

На рисунке 2 приведены зависимости подвижности опочного шликера от вида и количества натрийсодержащей добавки.

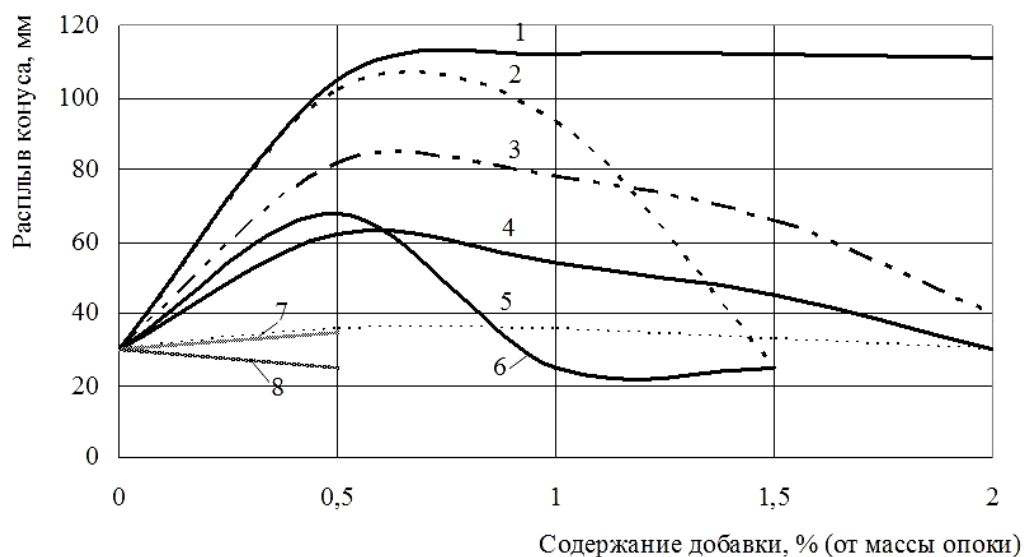


Рисунок 2 – Влияние натрийсодержащей добавки на подвижность опочного шликера: 1– $Na_4P_2O_7 \cdot 12H_2O$; 2 – $NaOH$; 3 – Na_2SiO_3 ; 4 – Na_2CO_3 ; 5 – NaF ; 6 – $Na_2B_4O_7$; 7– $Na_2C_4H_4O_6$; 8 – $NaCl$

Из графиков рисунка 2 следует, что увеличение содержания добавок $Na_4P_2O_7 \cdot 12H_2O$, $NaOH$, Na_2SiO_3 , Na_2CO_3 и $Na_2B_4O_7$ в количестве 0,35...0,7 % значительно повышает подвижность сырьевых суспензий. После прохождения диапазона оптимального содержания дальнейшее увеличение количества добавок ведет к увеличению динамической вязкости шликера. Ограничение действия механизма разжижения обусловлено содержанием в опоке примесей, способных гидратироваться с образованием специфических многозарядных катионов.

В большинстве технологических процессов зависимость ξ -потенциала от концентрации электролитов определяется сложным процессом, включающим специфическую адсорбцию ионов. На это указывают данные, полу-

ченные в ходе исследования влияния вида катиона разжижителя на пластификацию опочных суспензий (рисунок 3).

Из графиков рисунка 3 следует, что усиление разжижающего эффекта при использовании добавок с одновалентными ионами согласуется с размерами их гидратной оболочки: Li^+ (max); Na^+ (med); K^+ (min). Катионы, имеющие минимальный размер в гидратированном состоянии (K^+), способны к повышенной концентрации в слое Штерна. В свою очередь, более полное экранирование потенциалопределяющих ионов на поверхности опоки снижает величину ξ -потенциала частиц, ширину диффузионной части и подвижность системы.

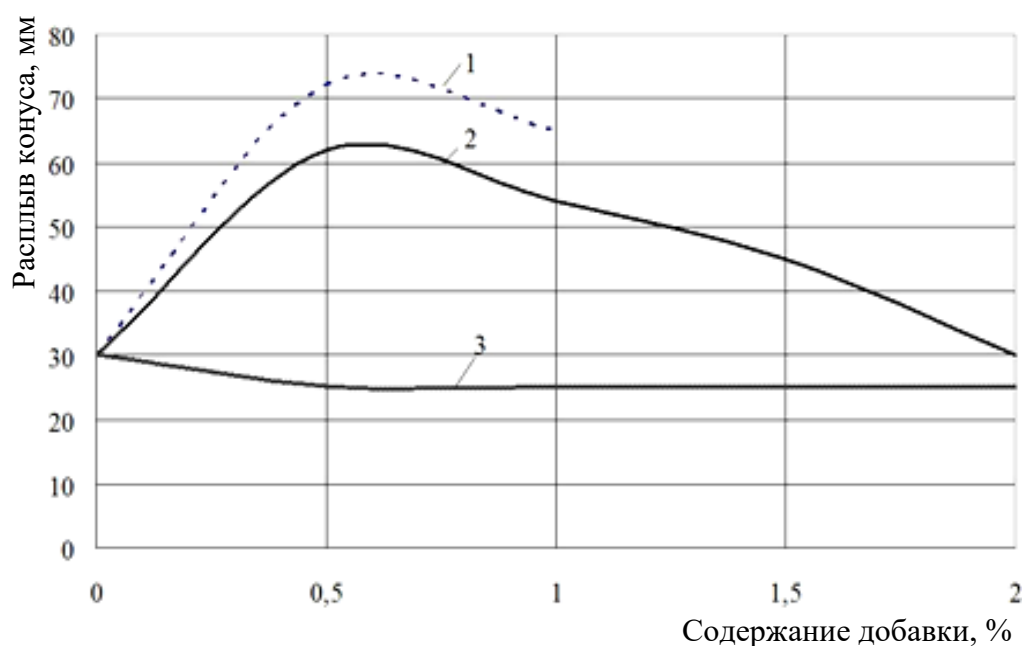


Рисунок 3 – Влияние вида катиона добавки на подвижность шликера: 1 – Li_2CO_3 ; 2 – Na_2CO_3 ; 3 – K_2CO_3

Эффективность добавок оценивалась по изменению водотвердого отношения (B/T) и водопотребности $\Delta B_{эф}$ равноподвижных непластифицированных (δ) и пластифицированных ($пл$) шликеров (таблица 2).

Таблица 2 – Показатели эффективности добавок в суспензиях опоки

Состав	$\left(\frac{B}{T}\right)_{\delta} / \left(\frac{B}{T}\right)_{пл}$	$\Delta B_{эф}, \%$	Состав	$\left(\frac{B}{T}\right)_{\delta} / \left(\frac{B}{T}\right)_{пл}$	$\Delta B_{эф}, \%$
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	1,29	22,6	Na_2CO_3	1,047	4,55
NaOH	1,25	20	NaF	1,04	4
Na_2SiO_3	1,1	13	$\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	1,04	4
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	1,05	5			

По показателю $\Delta B_{эф}$ добавки располагаются в последовательности: $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (22,6 %); NaOH (20 %); Na_2SiO_3 (13 %); $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (5 %); Na_2CO_3 (4,55 %); NaF (4 %).

Оценку влияния разжижителей на изменение фракционного состава силицитовых шликеров проводили на модельных системах методом седиментационного анализа. На диаграмме рисунка 4 показано влияние добавок $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ и Na_2CO_3 на коэффициент крупности (K) рассматриваемых систем.

Введение $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ и Na_2CO_3 в количестве 0,5...1,0 % приводит к росту относительного содержания частиц мелких фракций. Увеличение содержания исследуемых добавок свыше 1 % приводит к обратному эффекту – агрегатированию минеральных частиц, так как часть противоионов Na^+ переходит за границу скольжения в адсорбционный слой, что сопровождается утончением разделяющего диффузного слоя.

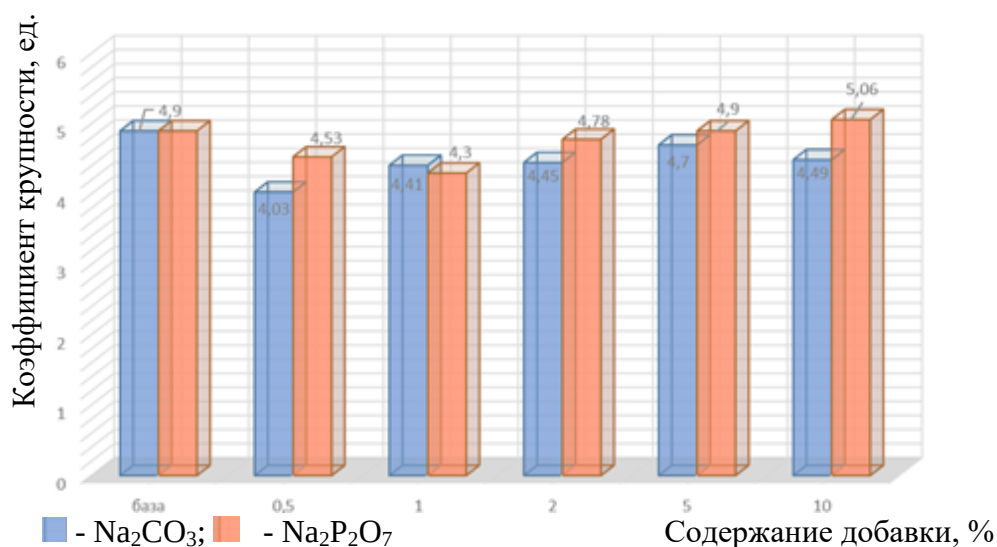


Рисунок 4 – Коэффициент крупности опочных суспензий

Влияние подобранных разжижителей на формирование показателя прочности материала при обжиге исследовалось в интервале температур $(950 \pm 50)^\circ\text{C}$, продолжительность обжига составляла 5...6 часов. На первом этапе петрохимическим расчетом установлено, что натрийсодержащие разжижающие добавки (Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , Na_3PO_4 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, NaF и т.п.) обладают дополнительным флюсующим эффектом и способствуют образованию силикатного расплава в структуре силицитовой керамики.

Исследование влияния модификаторов на прочность керамического черепка проводили с использованием солей натрия (1...2 % по массе): Na_2CO_3 (состав № 2); $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (состав № 3); $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (состав № 4); Na_2SiO_3 (состав № 5). Базовый состав формовали из смеси опочного порошка и воды (состав № 1). Результаты испытаний приведены на рисунке 5.

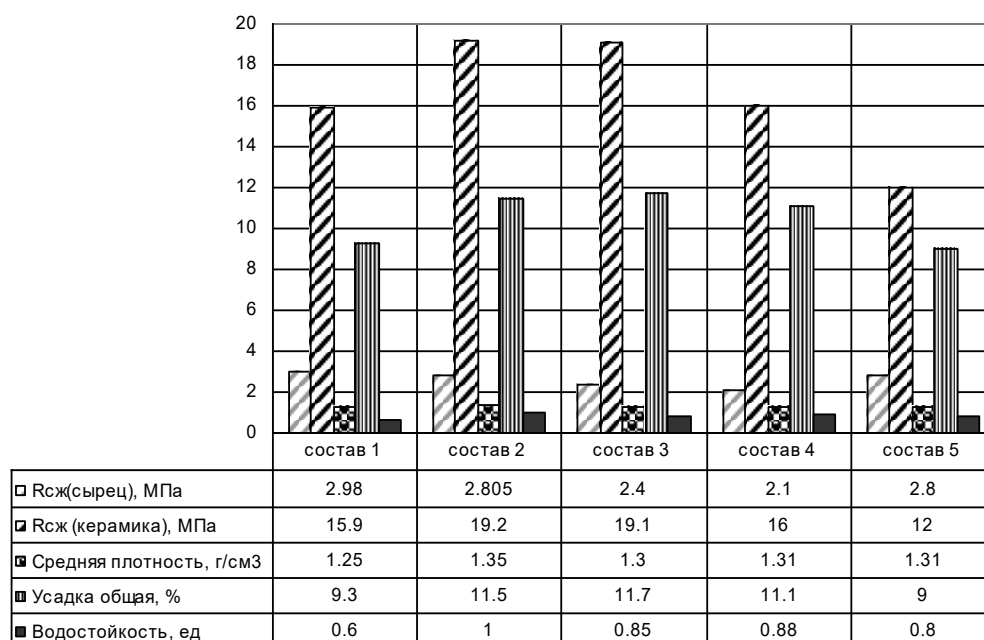


Рисунок 5 – Показатели свойств керамического черепка

После обжига базовый состав характеризуется наличием α - и β -кварца, β -кристобалита, γ -тридимита; присутствуют следы муллита (рисунок 6, а), а модифицированные составы дополнительно включают рентгеноаморфную массу, что указывает на наличие стекловидной составляющей (рисунок 6,б).

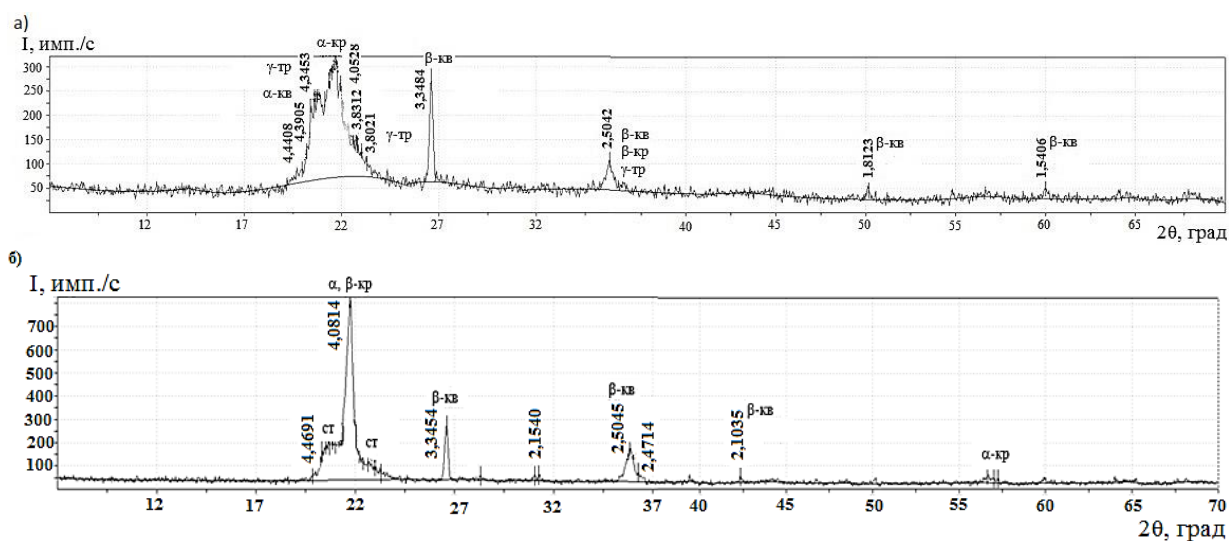


Рисунок 6 – Рентгенограмма силицитовой керамики: а) базовый состав; б) с добавкой Na_2CO_3 (1 %)

На примере Na_2CO_3 установлен характер влияния добавок на показатели свойств керамического черепка:

- прочность, МПа:

$$R_{\text{сж}} = 17,2 + 1,43C - 3,47(B/T) - 1,71C \cdot (B/T) + 1,5C^2 - 0,66(B/T)^2, \quad (2)$$

- средняя плотность, кг/м³:

$$\rho_m = 1360 + 17,16C + 2,17(B/T) + 9C \cdot (B/T) - 9,5C^2 + 38,5(B/T)^2. \quad (3)$$

Полученные зависимости позволили скорректировать оптимальное содержание добавки по указанным показателям. На рисунке 7 показано влияние модификатора на прочность матричного материала.

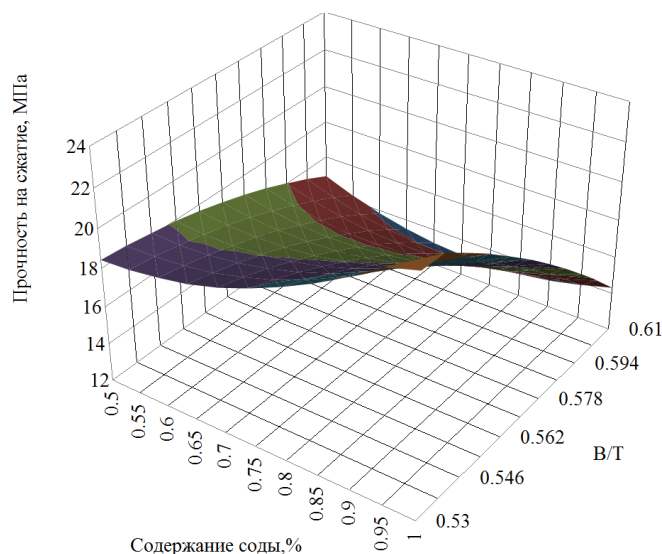


Рисунок 7 – Прочность керамической матрицы

Анализ графиков на рисунке 7 показал, что по показателям прочности и усадки оптимальный диапазон варьирования составляет: для Na_2CO_3 – 0,8...1,0; для В/Т – до 0,53.

Для совершенствования технологии пористой керамики важно минимизировать сроки достижения распалубочной прочности. Это способствует улучшению показателей энерго- и металлоемкости, а также сокращению длительности процесса производства. На рисунке 8 представлены зависимости пластической прочности модифицированных опочных шликеров.

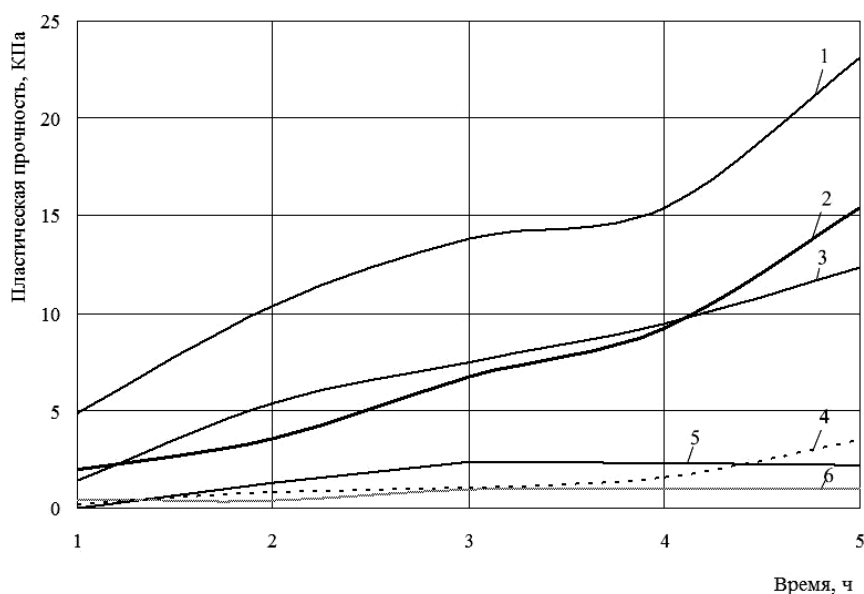


Рисунок 8 – Влияние модификатора (1 % по массе) на пластическую прочность шликера: 1 – $\text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_7$; 2 – контрольный состав (без добавки); 3 – Na_2CO_3 ; 4 – Na_2SiO_3 + отвердитель (Na_2SiF_6); 5 – $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$; 6 – Na_2SiO_3

Технологические испытания показали, что пористый сырец на основе модифицированного опочного шликера, состав которого включал все отобранные в ходе исследований компоненты (вода, тонкодисперсная опока, газообразователь, разжижитель, пластификатор), оказался недостаточно стабильным и разрушался на этапе воздушного созревания в результате усадочных деформаций.

С целью ускорения процесса созревания и предотвращения недопустимых влажностных деформаций пористого сырца технологию получения усовершенствовали, дополнив ее вибрационным воздействием. Это обеспечило эффективное регулирование вязко-пластичных свойств сырьевой массы за счет механизма структурных «золь-гель» трансформаций, в результате которых происходило дополнительное уплотнение и упрочнение материала межпоровых перегородок с одновременным улучшением параметров ячеистой структуры сырца.

Принимая концепцию проф. И.Н. Ахвердова о преобладающей роли резонансных явлений, обусловленных совпадением частот собственных колебаний частиц (ω_c) и вынужденных колебаний в механизме формирования эффекта псевдоразжижения, величину ω_c для опочных систем предлагается рассчитывать по уравнению:

$$\omega_c = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{m}} = 0,0106 \cdot \rho \cdot \sqrt{\tau \cdot l \cdot S^3}, \quad (4)$$

где k – восстанавливающая сила, Н;

m – масса частицы, кг;

l – среднее расстояние между взаимодействующими частицами, м;

S – удельная площадь поверхности частиц, м²/кг;

ρ – плотность частиц опоки, кг/м³;

τ – предельное напряжение сдвига раствора, Па.

При проведении исследования исходили из того, что на практике получение высоких частот (250...350 с⁻¹) связано с существенным усложнением вибрационного оборудования. В связи с этим частота колебаний виброплощадки варьировалась в диапазоне 25...50 с⁻¹ при амплитуде 3...5 мм и продолжительности процесса 2...3 мин.

Установлено, что вибрационное воздействие нагрузки приводит к снижению величины пластической прочности в 2...4 раза ($B/T_{исх}=0,5$). Зависимость восстановления пластической прочности после прекращения вибрационного воздействия показаны на рисунке 9.

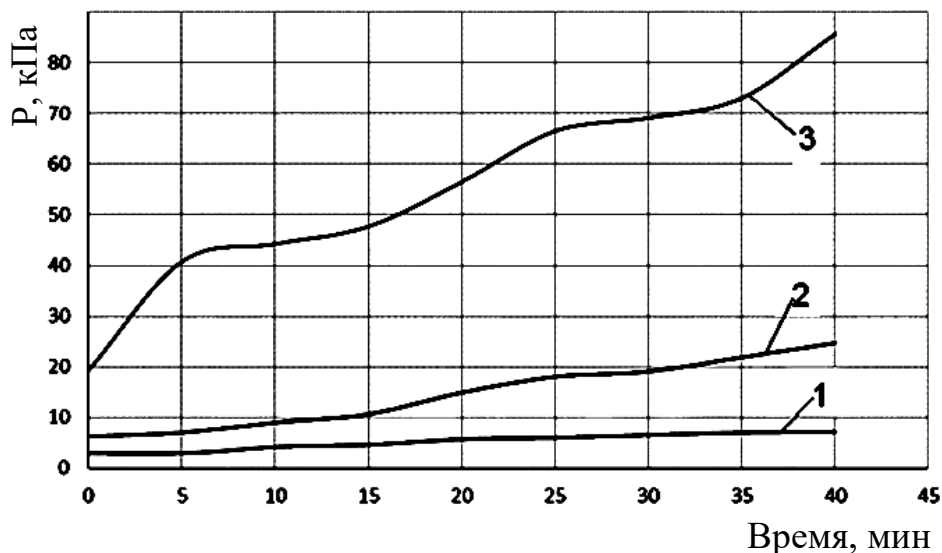


Рисунок 9 – Влияние В/Т-отношения на процесс восстановления пластической прочности: 1 – В/Т=0,55; 2 – В/Т=0,525; 3 – В/Т=0,45

Полученные данные по восстановлению пластической прочности после прекращения вибрационного воздействия позволили установить, что при В/Т-отношениях, равных 0,525...0,55 наблюдается равномерный набор пластической прочности. С уменьшением водосодержания до В/Т=0,45 восстановление структурной прочности суспензии существенно ускоряется.

С использованием вибрационного воздействия получен ячеистый сырец с качественной макроструктурой без применения каких-либо связующих веществ. При экспозиции в комнатно-сухих условиях лабораторные образцы размером 100×100×100 мм набирали распалубочную прочность в течение 4...6 часов.

Параметры поровой структуры газокерамики определяли методом автоматического морфологического анализа снимков, полученных фотомикроскопией (рисунок 10). Распределение количества пор по размерам представлено на рисунке 11, а их количественные показатели сведены в таблицу 3.

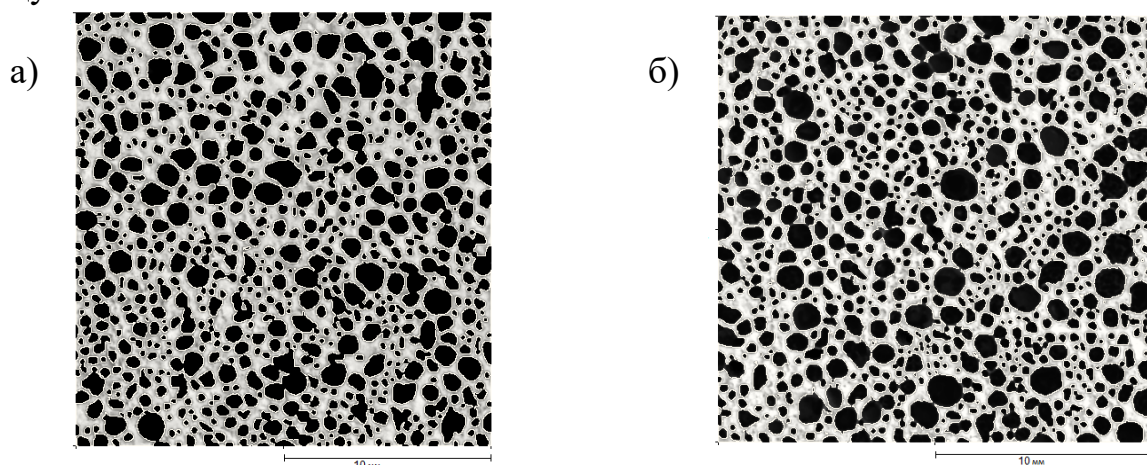


Рисунок 10 – Пористая структура силицитовой газокерамики: а – нижняя часть; б – верхняя часть

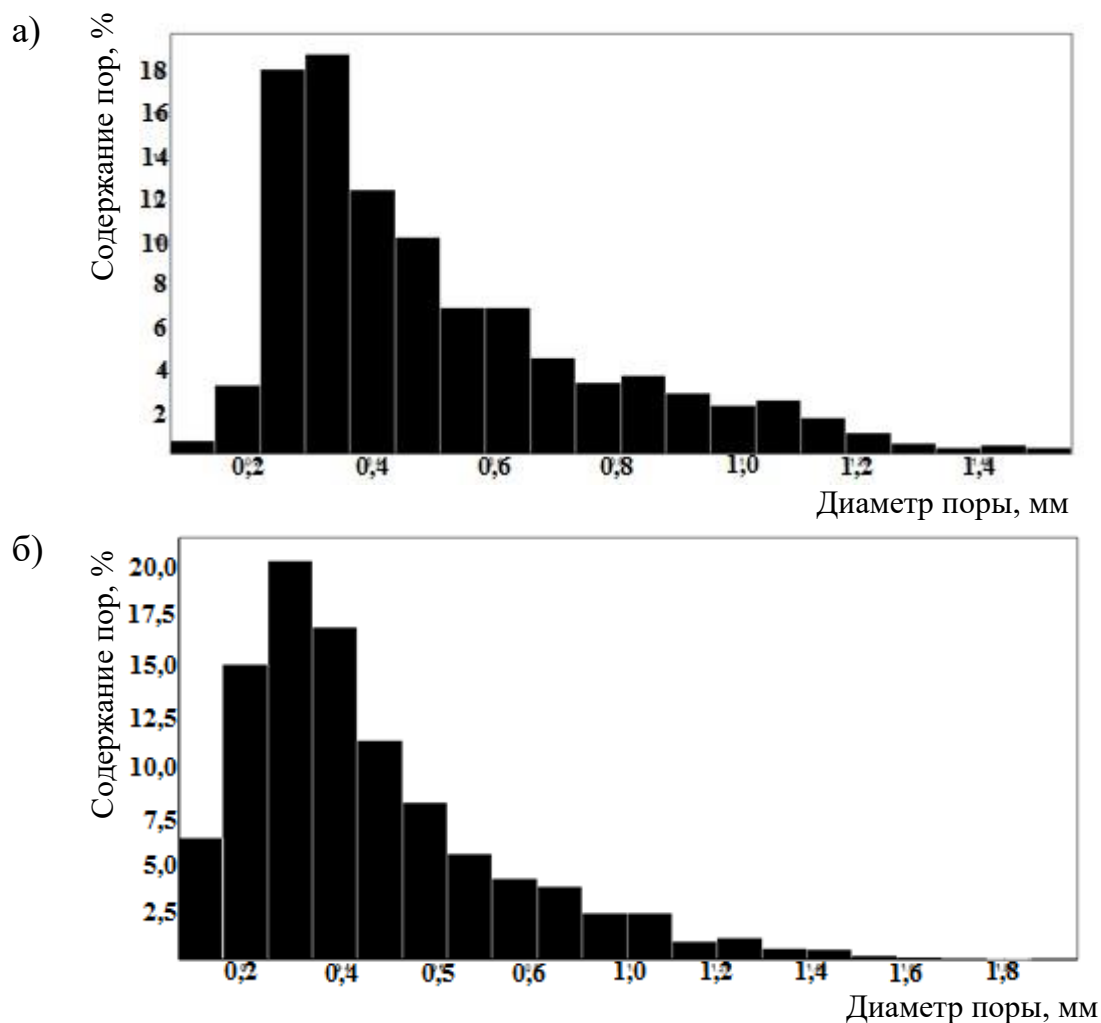


Рисунок 11 – Распределение пор по размерам: а – нижняя часть; б – верхняя часть

Таблица 3 – Параметры поровой структуры газокерамики

Параметр	Образец	
	низ	верх
Общая анализируемая площадь, мм ²	394,6	422,5
Средняя толщина межпоровых перегородок, мм	0,0504	0,0471
Число пор в плоскости шлифа, шт.	873	845
Общий периметр пор, мм	1766,8	1785,3
Общая площадь пор, мм ²	215,4	217,2
Средняя площадь пор, мм ²	0,257	0,247
Средний периметр, мм	2,11	2,03
Средний диаметр, мм	0,3	0,32
Средний фактор формы	0,573	0,576
Максимальный диаметр, мм	1,887	1,95
Минимальный диаметр, мм	0,055	0,05

Согласно полученным данным по анализу поровой структуры газокерамики, имеется незначительное отличие по параметрам макроструктуры в

верхней и нижней частях контрольных образцов, что свидетельствует о хорошей однородности поровой структуры газокерамики.

Определены усадка, прочность, теплопроводность и сорбционное увлажнение силицитовой газокерамики различной плотности. Результаты исследования сорбционного увлажнения приведены на рисунке 12.

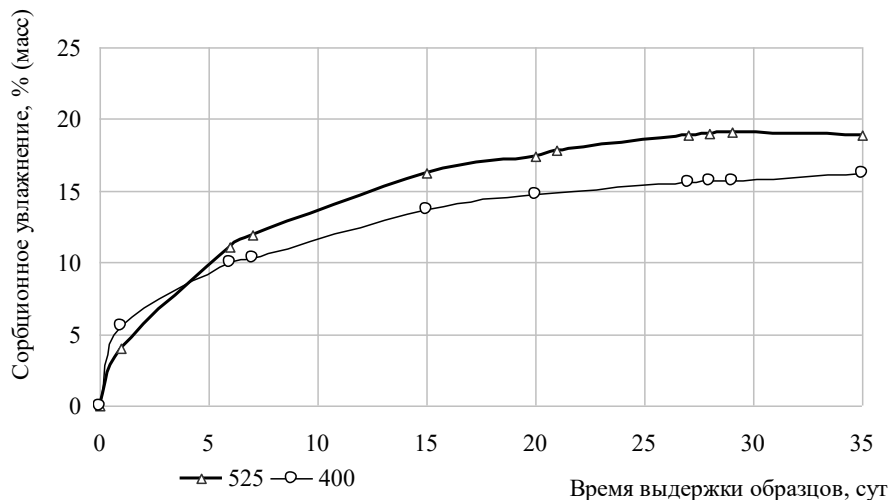


Рисунок 12– Сорбционное увлажнение газокерамики различной плотности ($\varphi=97\%$)

Сохранение теплоизолирующей способности газокерамики в процессе эксплуатации возможно при пониженной сорбционной способности матричного материала. Этому способствует наличие в модифицированных составах разжижающих добавок, насыщающих массу легкоплавкими оксидами Na_2O , K_2O , B_2O_3 .

Результаты расчетов показывают, что увеличение количества вводимой добавки до 3,0...5,5 % приводит к образованию в процессе обжига силикатного расплава в количестве 8...25 %.

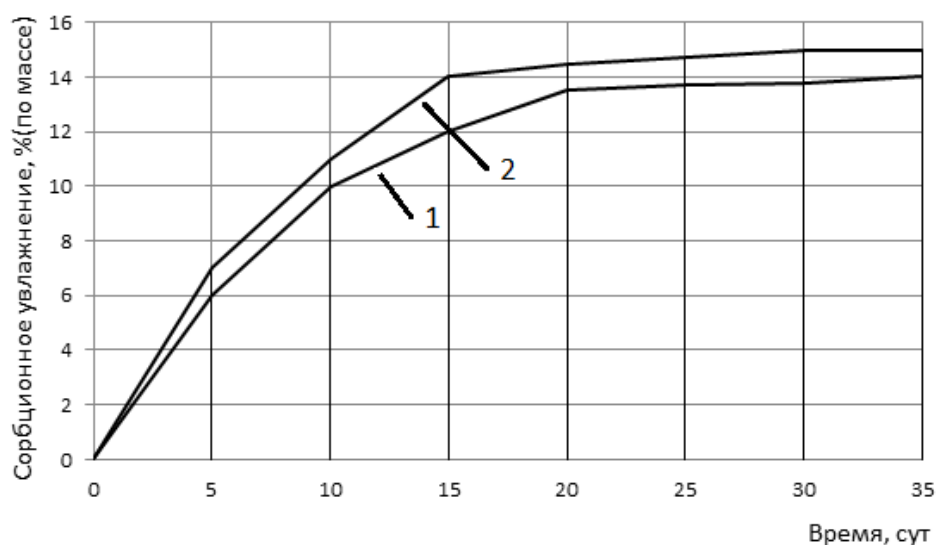


Рисунок 13 – Сорбционное увлажнение модифицированной газокерамики: 1 – 400 кг/м³; 2 – 525 кг/м³ ($\varphi=97\%$)

Как видно из графиков рисунка 13, максимальное сорбционное увлажнение газокерамики не превышает 13...18 % (в зависимости от плотности). Введение флюсующих добавок в базовый состав снижает сорбционное увлажнение керамики на 15...20 %. Расчетным путем определена теплопроводность силицитовой газокерамики в зависимости от ее увлажнения и параметров макроструктуры.

Составы разработанных материалов приведены в таблице 5. Сравнительные характеристики разработанного материала и промышленных аналогов приведены в таблице 6.

Таблица 5 – Составы газокерамики

№ состава	Расход компонентов (кг) на 1 м ³ материала 450...470 кг/м ³					
	Опока	В/Т	Корректирующие добавки*			Пергидроль 40 %
			Сода	Бура	Стекло тарное	
1	445,5	0,4...0,45	4,5	–	–	18,8
2	445,5	0,4...0,45	–	4,5	–	18,8
3	400,5	0,38...0,43	4,5		45	18,8
4	400,5	0,38...0,43	–	4,5	45	18,8

*Постоянной добавкой являлся угольный порошок в количестве 0,4 % и перманганат калия

Таблица 6 – Сравнение разработанного материала и аналога

Материалы	Свойства керамики (сырца)						
	Средняя плотность, кг/м ³	R _{сж} , МПа	Теплопроводность, Вт/(м·°C)	Сорбция (при φ=97 %), %	Мрз	Предельная температу- ра эксплуатации, °C	Усадка, %
	Разработанные составы						
Газо- керамика	450...500	1,3...1,4 (0,35...0,40)	0,095...0,10	13,0	25	880..900	4 (11)
	500....600	3,5...3,7 (0,7...0,8)	0,10...0,12	15,5	25		4 (10)
	600...700	4,5...5,0 (0,9...0,95)	0,12...0,14	17,2	25		3,5 (6,5)
	1000....1100	10,0....10,5 (1,4...1,6)	0,22...0,24	нд	25		5(3)
Промышленные аналоги							
Пенодиатомит*	400...450	0,5...0,8	0,088	8,4	15	850... 900	15
Газосиликат (автоклав.)**	400...450	1,0...1,5	0,090	18	НН	350...400	НН

*по данным НИИСФ (г.Москва); ** согласно ГОСТ 25485-89

Приведенные данные в таблице 6 свидетельствуют, что разработанная газокерамика сравнима по показателю прочности с газосиликатом и существенно превосходит пенодиатомит. Преимуществом в сравнении с газосиликатом является повышение в 2,2...2,5 раза максимальной температуры эксплуатации, что существенно расширяет область применения нового материала в строительстве.

С учетом комплекса своих свойств разработанные материалы рекомендуются использовать для тепловой изоляции оборудования в промышленном производстве при температуре поверхности до +950°C (термическая изоляция промышленных печей; футеровка трубопроводов и котлов; противопожарная защита конструкций из стали и дерева). В области жилищного строительства силицитовая газокерамика может найти применение в наружных ограждающих конструкциях повышенной тепловой эффективности; устройстве межкомнатных перегородок, вентиляционных труб и каналов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итоги выполненного исследования

1. Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена возможность получения строительной газокерамики на основе малопластичного керамического сырья, вырабатываемого из трепеловидно-кремнистых минеральных разновидностей опок. Для изготовления газокерамики разработаны составы тиксотропно-восприимчивых шликеров с укороченным периодом восстановления пластической прочности ($\tau_{\text{восст.}} = 250...300$ с) и предельно низкими значениями водо-твердого отношения ($B/T_{(\text{min})} = 0,42$; $B/T_{(\text{max})} = 0,53$).

2. Обоснована возможность снижения плотности и теплопроводности при сохранении прочности газокерамики за счет применения способа вибровспучивания сырьевой смеси, включающей в качестве основного компонента микропористую силицитовую породу (опоку), в сочетании с комплексным газообразователем в виде смеси перекиси водорода, перманганата калия и угольного порошка, а также разжижающе-флюсующих добавок (Na_2CO_3 ; $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) и плавней (стеклобой). Это обеспечивает создание и фиксирование качественной первичной макроструктуры сырца, окончательное формирование которой происходит в процессе обжига ($t_{\text{max}} \leq 950$ °C), сопровождающегося частичным превращением силицитовой основы в кристаллические фазы (кристобалит, тридимит), а терригенных примесей и флюсующих добавок в стеклофазу, существенно упрочняющую микроструктуру. Силицитовая газокерамика на основе опочных пород характеризуется следующими показателями (min/max): средняя плотность – 450/1100 кг/м³ прочность на сжатие – 1,1/10,5 МПа; теплопроводность – 0,09/0,25 Вт/(м·°C); Мрз – 15/35 циклов; предельная температура эксплуатации – 900 °C.

3. Изучено индивидуальное и совместное влияние компонентов комплексного газообразователя, а также разжижающе-флюсующих и пластифицирующих добавок на процессы газообразования. Осуществлен выбор оптимального состава газообразователя с учетом параметров вибрационного технологического воздействия. Исследовано влияние добавок на кинетику процесса упрочнения шликера по показателю пластической прочности.

4. Получены математические зависимости формирования важнейших технологических и технических характеристик (пластическая прочность, степень тиксотропного восстановления, усадка, газообразование, плотность и прочность и др.), в том числе с использованием многофакторного эксперимента, в зависимости от количества и вида газообразователя, а также щелочных и органических добавок и их смесей, температурно-временных режимов сушки и обжига, позволяющие оптимизировать процесс проектирования строительной газокерамики.

5. Установлено влияние рецептурных факторов на реотехнологические свойства опочных сырьевых смесей: из натрийсодержащих добавок максимальный водоредуцирующий эффект показывают $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (22,6 %); NaOH (20 %); Na_2SiO_3 (13 %); $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (5 %); Na_2CO_3 (4,6 %); из органических пластификаторов активность проявляют вещества, содержащие сульфонаты натрия (С-3, ЛСТ); при содержании натрийсодержащих разжижающе-флюсующих добавок в количестве 1,5 %, наличие в сырьевой смеси порошкообразного угля, совмещающего функции катализатора газообразования и выгорающей добавки, сопровождается дополнительным эффектом пластифицирования.

Введение указанных добавок в количестве 1...2 % значительно (более 2,5 раз) снижает динамическую вязкость, способствуют уменьшению водопотребности шликерных масс на 20...23 % и приводит к увеличению относительного содержания частиц мелких фракций.

6. Исследованы особенности сорбционного увлажнения силицитов газокерамики. Методом РФА подтверждены результаты петрохимических расчетов, согласно которым введение модификаторов, насыщающих обжигаемую массу легкоплавкими оксидами Na_2O , K_2O , V_2O_5 , сопровождается развитием стекловидной фазы, обеспечивающей снижение показателей сорбции водяного пара и водопоглощения. Максимальное сорбционное увлажнение керамики на основе природных силицитов не превышает 19 %, а введение добавок снижает этот показатель на 15 %.

7. Предложена расчетная модель для оценки величины коэффициента теплопроводности газокерамики. Установлено, что для получения корректных результатов необходимо учитывать приращение теплопроводности тонкопленочной влаги в адсорбционно-связанном состоянии. Средняя величина приращения коэффициента теплопроводности на 1 % сорбционного увлажнения для силицитовой керамики составляет $5,28 \cdot 10^{-3} \text{ Вт/(м} \cdot \text{°C)}$.

8. Экспериментально определена критическая влажность и скорость сушки, обеспечивающие сохранение целостности структуры газокерамики с учетом фактора минимизации временных затрат. Произведен расчет продолжительности термической обработки материала. Разработаны нормативные документы: стандарт организации СТО 11-27.1.5-2019 «Газокерамические материалы на основе природных опок. Технические условия».

Рекомендации. Проект стандарта организации СТО «Теплоизоляционные газокерамические изделия на основе силицитовых пород. Технические условия», а также рецептуры шликеров и технологию изготовления рекомендуется внедрять на предприятиях по производству стеновых керамических изделий.

Теоретические положения диссертационной работы и результаты экспериментальных исследований рекомендуются для использования в учебном процессе для подготовки бакалавров по направлению «Строительство».

Перспективы дальнейшей разработки темы. Положения и выводы, изложенные в диссертации, могут представлять методологическую основу для продолжения исследований по разработке новых обжиговых теплоизоляционных составов на керамической основе.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

**в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных перечнем
ВАК Минобрнауки России:**

1. Береговой В.А. Формирование ячеистой структуры кремнистой керамики / В.А. Береговой, Е.В. Снадин // Региональная архитектура и строительство. – 2016. – № 2(27). – С. 55-59. (ИФ РИНЦ – 0,488. 0,27/0,13)
2. Береговой В.А. Прогнозирование деформаций ячеистого сырца в процессе сушки / В.А. Береговой, Е.В. Снадин // Региональная архитектура и строительство. – 2016. – № 4(29). – С. 50-54. (ИФ РИНЦ – 0,488. 0,27/0,13)
3. Береговой В.А. Облегченная керамика повышенной прочности для энергоэффективных ограждающих конструкций / В.А. Береговой, Е.В. Снадин // Региональная архитектура и строительство. – 2017. – № 4(33). – С. 54-59. (ИФ РИНЦ – 0,488. 0,31/0,16)
4. Береговой В.А. Применение природных силицитов в технологии ячеистой керамики / В.А. Береговой, Е.В. Снадин // Известия вузов. Строительство. – 2018. – № 2(710). – С. 13-20. (ИФ РИНЦ – 0,434. 0,4/0,2)
5. Береговой В.А. Псевдоразжижение сырьевых масс в технологии ячеистой керамики на основе природных силицитов / В.А. Береговой, Г.А. Фокин, Е.В. Снадин // Региональная архитектура и строительство. – 2018. – № 2(35). – С. 26-30. (ИФ РИНЦ – 0,488. 0,27/0,13)
6. Береговой В.А. Улучшение прочностных показателей пенокерамического сырца / В.А. Береговой, Е.В. Снадин // Региональная архитектура и строительство. – 2018. – № 4(37). – С. 80-84. (ИФ РИНЦ – 0,488. 0,25/0,13)

в других изданиях:

7. Береговой В.А. Пластификация шликеров на основе природных опок для производства пористой керамики / В.А. Береговой, Е.В. Снадин // Вестник ПГУАС: строительство, наука и образование. – 2016. – № 1 (2). – С. 25-31.
8. Береговой В.А. Особенности получения ячеистых материалов на основе природной опоки и диатомита / В.А. Береговой, Е.В. Снадин // Композиционные строительные материалы. Теория и практика: МНТК (май 2017 года). – Пенза: ПДЗ – 2017. – С. 18-22.
9. Береговой В.А. Управление реологией высоконаполненных шликеров на основе природных силицитов / В.А. Береговой, Е.В. Снадин // Прогрессивные технологии в современном машиностроении. Композиционные строительные материалы. Теория практика: МНТК (июнь 2018 года). – Пенза: ПДЗ – 2018. – С. 105-108.
10. Береговой В.А. Ячеистые керамические материалы / В.А. Береговой, Е.В. Снадин // Теория и практика повышения эффективности строительных материалов: XIII МНТК (октябрь 2018 года). – Пенза: ПГУАС, 2018. – С. 7-12.
11. Береговой В.А. Исследование сорбционного увлажнения ячеистой керамики на основе природных силицитов / В.А. Береговой, Е.В. Снадин // Всероссийская научная конференция. Наука и образование: проблемы развития строительной отрасли (18-19 января 2019 года). – Пенза: ПГУАС, 2019. – С. 149-153.
12. Снадин Е.В. Гидрофизические показатели газокерамики на основе природных силицитов (опок) / Е.В. Снадин, В.А. Береговой // Ресурсо-энергоэффективные технологии в строительном комплексе: VII МНТК (май 2019 года). – Саратов: СГТУ имени Гагарина Ю.А., 2019. – С. 306-309.

Снадин Евгений Валерьевич

**Строительная газокерамика на основе трепеловидно-кремнистых
разновидностей природных опок**

Специальность 05.23.05 – Строительные материалы и изделия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Подписано в печать 20.12.2019. Формат 60x84 1/16

Бумага офсетная.

Объем 1 п.л. Заказ № 236. Тираж 100 экз.

Отпечатано в типографии печатного дома «Инженер»
440000, г. Пенза, ул. Пушкина, дом 7