

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Пензенский государственный университет архитектуры и строительства»

На правах рукописи



Снадин Евгений Валерьевич

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

Специальность 05.23.05 – Строительные материалы и изделия

Диссертация
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
д-р техн. наук, доцент,
заведующий кафедрой
«Технологии строительных материалов
и деревообработки»
Береговой Виталий Александрович



ПЕНЗА 2019

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1 Анализ состояния и перспективы развития теории и практики в области производства теплоэффективных керамических материалов	11
1.1 Общие сведения о пористых материалах и способах формирования макроструктуры.....	15
1.2 Современные тенденции развития технологий пористой керамики	21
1.2.1 Материалы на основе природных глин.....	22
1.2.2 Материалы на основе природных силицитов.....	27
Выводы по главе 1	30
Глава 2 Характеристика сырьевых компонентов, методы исследований и методология работы.....	32
2.1 Характеристика сырьевых компонентов	32
2.2 Методы исследования основных характеристик сырьевых компонентов и вновь созданного материала.....	36
2.2.1 Физические методы.....	36
2.2.2 Механические методы	39
2.2.3 Химические методы.....	40
2.3 Статистическая оценка результатов измерений и методы математического планирования эксперимента	41
2.4 Методика приготовления образцов в лабораторных условиях.....	42
2.5 Методологическая основа исследований.....	43
Глава 3 Исследование физико-химических процессов формирования фазового состава и структуры ячеистой керамики	45
3.1 Обоснование выбора газообразователя	45
3.2 Исследование процессов формирования реотехнологических свойств шликерных масс	54
3.3 Корректирование состава керамической матрицы	73
3.4 Процессы формирования микроструктуры газокерамики.....	77
3.5 Разработка составов сырцовых масс	84

3.5.1 Определение оптимального содержания корректирующей добавки	84
3.5.2 Исследование влияния комплексного модификатора на физико-механические свойства сырца и керамической матрицы	87
3.5.3 Изучение реологических свойств шликерных масс	91
Выводы по главе 3	97
Глава 4 Исследование свойств разработанной газокерамики	99
4.1 Исследование процессов воздушной усадки.....	99
4.2 Исследование влагопроводности газокерамики	103
4.3 Исследование механических свойств разработанной газокерамики	105
4.4 Исследование параметров поровой структуры газокерамики.....	110
4.5 Сорбционное увлажнение и теплопроводность газокерамики	116
4.6 Оптимальные рецептуры составов и свойства разработанных материалов ...	122
Выводы по главе 4	123
Глава 5 Технология изготовления силицитов газокерамики.....	125
5.1 Компоновочная схема производства газокерамики	125
5.2 Определение критической влажности сырца. Расчет продолжительности сушки	128
5.3 Расчет продолжительности обжига газокерамики	131
5.4 Расход тепловой энергии на обжиг газокерамики	134
5.5 Укрупненная оценка себестоимости производства газокерамики	140
Выводы по главе 5	143
Заключение	144
Список литературы	147
Приложение А. Акт опытно-производственного апробирования газокерамических изделий на основе силицитовых пород.....	159
Приложение Б. Теплоизоляционные газокерамические изделия на основе силицитовых пород. Технические условия. Проект СТО.....	160

Введение

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 $400...450 \text{ кг/м}^3$ 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 °C 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/м^3 , прочностью на сжатие более 1,3 МПа, и теплопроводностью от $0,09 \text{ Вт/(м} \cdot ^\circ\text{C)}$, 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 температурные 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 материалов», 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.

Глава 1 Анализ состояния и перспективы развития теории и практики в области производства теплоэффективных керамических материалов

Несмотря на некоторое торможение, строительная отрасль Российской Федерации характеризуется поступательным развитием, оставаясь одним из основных драйверов роста экономики [1, 2]. Серьезным импульсом для активизации жилищного строительства послужило принятие в 2011 году Федеральной целевой программы «Жилище» и ее последующая пролонгация на 2018...2025 гг. в виде государственной программы Российской Федерации «Обеспечение доступным и комфортным жильем и коммунальными услугами граждан Российской Федерации» [3...5]. Она направлена на увеличение объемов ввода доступного жилья и включает два целевых показателя: 1 – увеличение годового объема ввода жилья до 120 млн. м² в 2025 году; 2 – снижение отношения средней стоимости квартиры площадью 54 м² к среднему годовому денежному доходу семьи из трех человек до 2,3 в 2025 году (рисунок 1).

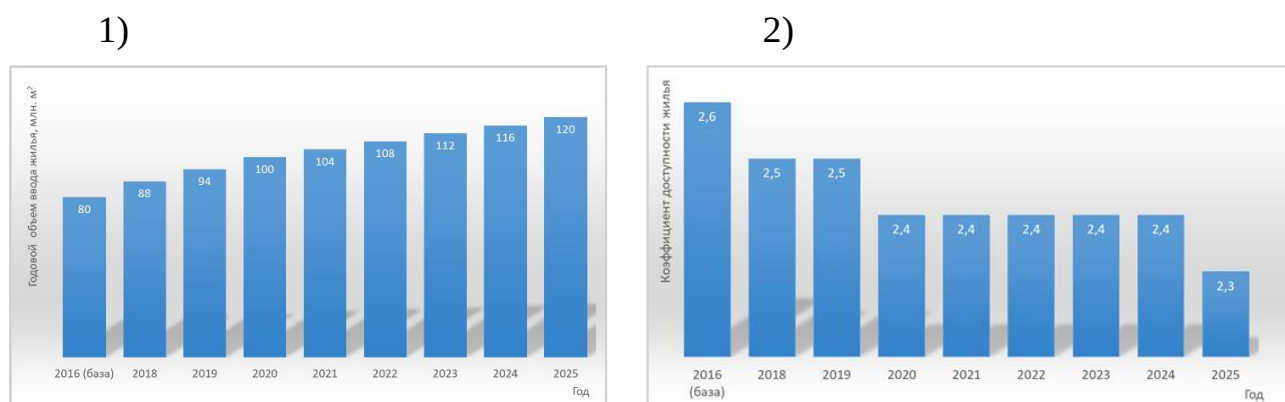


Рисунок 1 – Плановые целевые показатели жилищного строительства в Российской Федерации на 2018...2025 гг.: 1 – динамика ввода; 2 – динамика доступности [4, 5]

Приведенные выше целевые показатели дают основание предполагать, что для обеспечения растущих потребностей строительной отрасли существует острая необходимость увеличения выпуска строительных материалов уже имеющейся номенклатуры, а также формирования научно-технологического задела, направленного на создание перспективных технологий получения более

доступных по стоимости материалов, соответствующих передовым требованиям по теплозащитным показателям [6, 7].

Пористые керамические материалы теплоизоляционного и конструкционно-теплоизоляционного функционального назначения находятся в русле современных тенденций развития группового разнообразия строительных материалов [8]. Высокий потенциал конкурентоспособности пористой керамики обусловлен возможностью частичного использования имеющегося технологического оборудования кирпичных заводов, многообразием сырьевой базы, относительно невысокой себестоимостью и высокими технико-эксплуатационными и теплоизоляционными свойствами изделий (таблица 1...3).

Таблица 1 – Сравнение перспективных видов пористой керамики

Вид сырья	Марка производства	Показатель качества					
		Плотность, кг/м ³	Теплопроводность, Вт/(м °С)	Прочность, МПа	Доступность сырья	Водостойкость	Стоимость руб./шт.
Глина	Rauf/ «Победа ЛСР»	1000	0,185	15	да	более 0,9	13...25
	Porotherm/ «Винербергер кирпич»	710...720	0,141	10	да	более 0,9	18...25
Диатомит	ПД-400/ ОАО «Диатомитовый комбинат»	350...400	0,07...0,08	0,6...0,8	нет	0,5	30...50
Трепел	T-600	530...630	0,119	0,6	нет	0,5	нд
Опока (разработанный материал)	ЛК-450	430...470	0,09...0,1	1,3...1,5	да	0,7	6...7

На основании данных таблицы 1 составлена матрица сравнения показателей опочной газокерамики и промышленных аналогов (таблица 2).

Таблица 2 – Матрица сравнения показателей опочной газокерамики

Вид сырья	Плотность, кг/м ³	Теплопроводность, Вт/(м °С)	Прочность, МПа	Доступность сырья	Водостойкость	Стоимость руб./шт.	Вывод
	1	2	3	4	5	6	
Глина	>	>	<	=	<	>	превосходит 1, 2, 6 уступает 3, 5
	>	>	<	=	<	>	
Диатомит	<	<	>	>	>	>	превосходит: 3, 4, 5, 6
Трепел	>	>	>	>	>	=	превосходит по всем показателям

Таблица 3 – Матрица областей применения современных пористых материалов

Название	Область применения					
	утеплитель	несущие конструкции	отделка	жаростойкие покрытия	зеленые технологии	итого
Пенополистирол	да	–	да	–	–	2
Пенополиуретан	да	–	да	–	–	2
Минплита	да	–	–	–	–	1
Газобетон	да	да	–	–	–	2
Пеностекло	да		–	да	да	3
Газокерамика	да	да	да	да	да	5

Рейтинг конкурентоспособности заводов крупноформатной пористой керамики и керамического кирпича согласно [5...7] представлен на рисунке 2.

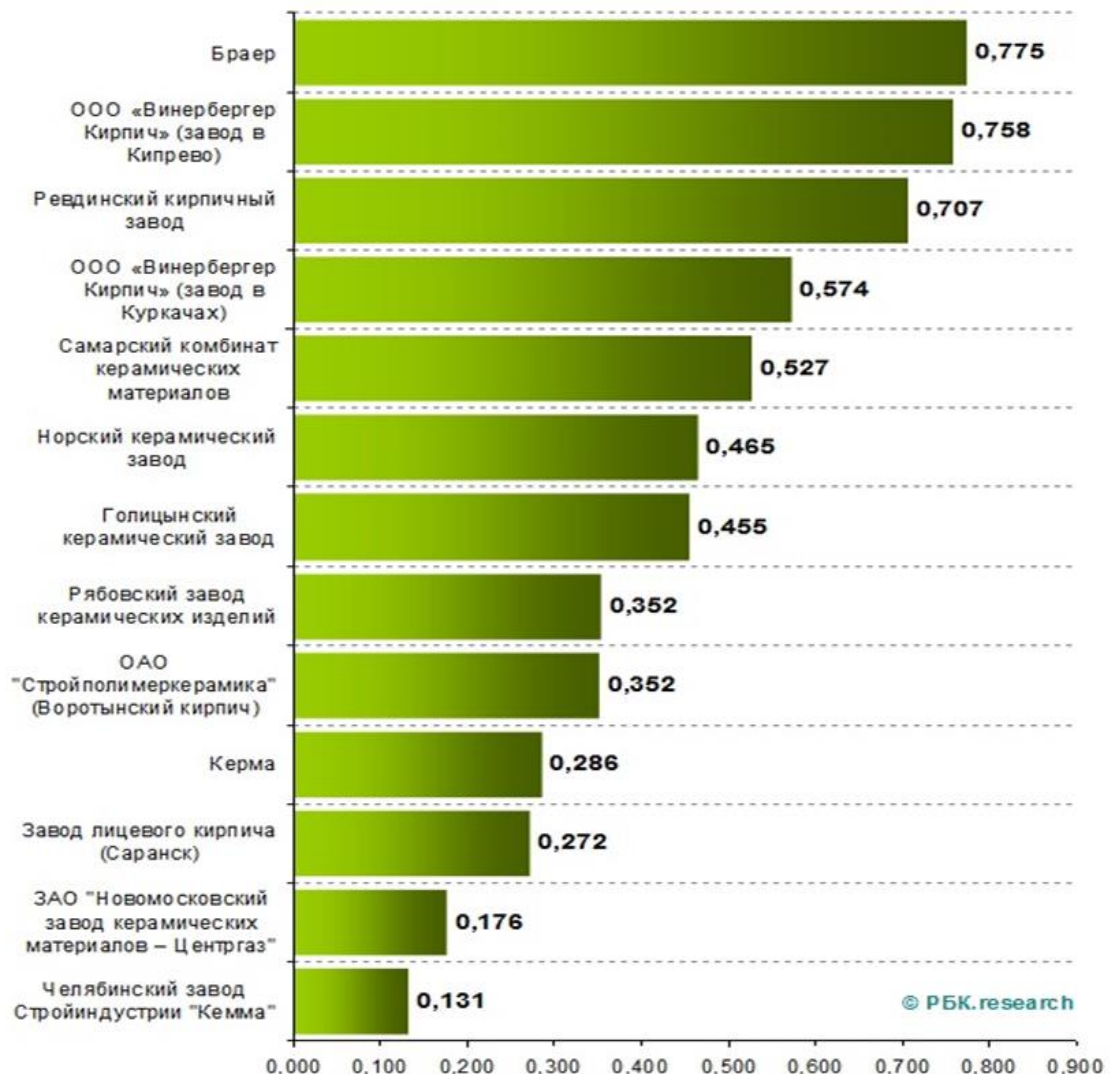


Рисунок 2 – Рейтинг конкурентоспособности заводов крупноформатной пористой керамики и керамического кирпича

Для расширения номенклатуры и эффективных областей применения керамических изделий существует потребность в исследованиях по увеличению спектра альтернативных видов сырьевых материалов. На это указывает повышение конкурентоспособности производителей стеновой керамики («Браер», «Винербергер»), имеющих линии по выпуску пористой керамики (рисунок 2).

1.1 Общие сведения о пористых материалах и способах формирования макроструктуры

Ячеистый строительный материал – искусственный композит, состоящий из двух рационально подобранных и правильно совмещенных фаз: первая – материал-основа (матрица), из которого сложены межпоровые перегородки несущего каркаса; вторая – газовые включения. Согласно полиструктурной теории композиционных материалов, разработанной академиком В.И. Соломатовым, объемное содержание, показатели свойств и взаимосогласованность процессов формирования внутриэлементных составляющих определяют качество композита в целом [9, 10].

Применительно к ячеистой фазе основными требованиями являются равномерное распределение пор по объему, а также качество их поверхности, определяемое параметрами припорового слоя. В сравнении с основным материалом межпоровой перегородки лицевой слой бывает рыхлым, равноплотным (гладкая поверхность) или более плотным (глянцевая поверхность). В последнем случае он дополнительно упрочняет систему несущего каркаса ячеистого материала за счет эффекта обжата перегородок [10...14].

Важным признаком классификации является генезис пор, согласно которому различают ячеистые, капиллярные, контракционные и гелевые разновидности. В отличие от других пор, крупные ячейки в структуре материала создают целенаправленно, используя для этого способы газо-, пенообразования, воздухововлечения или выгорающих добавок. Капиллярные поры формируются самостоятельно при испарении избытка воды, вводимой в сырьевую смесь по технологическим причинам и не участвующей в химических реакциях. Контракционные поры образуются в результате уменьшения объема твердеющей системы. Гелевые поры – это микропустоты, расположенные в агрегатах цементирующего геля [15].

Вариация масштабного параметра пор приводит к изменению степени их влияния на отдельные группы свойств композита: так, характер макропористости

влияет на механические, теплотехнические и звукопоглощающие показатели; капиллярная пористость – на влагопоглощение, морозостойкость, влагопроницаемость, гигроскопичность и коррозионную стойкость; контракционная и гелевая пористость – на усадку материала [16].

Для проведения системно-структурного анализа сложных технологических процессов, к которым относится получение ячеистых сырцовых масс, необходимо правильно оценивать результирующее воздействие отдельных подпроцессов (C_i) на формирование внутриэлементных составляющих k_i рассматриваемой минеральной системы:

$$k_{i(\text{sum})} = f\left(\sum_{i=1}^n C_i \cdot q_i\right), \quad (1)$$

где q_i – коэффициент весомости, i -го структурно-формирующего подпроцесса;
 n – общее число рассматриваемых процессов (управляющих факторов).

Для создания ячеистой структуры применяют следующие способы [13, 14]:

- газообразование или вспучивание («холодное» и «горячее»);
- вспенивание;
- выжигание сырьевых компонентов.

Способ *вспучивания* основан на процессе газообразования, сопровождающего химические реакции, инициируемые специально вводимыми добавками. Выделение газообразных продуктов происходит, когда вспучиваемая масса находится в вязкопластичном («холодное» вспучивание) или пиропластичном («горячее» вспучивание) состояниях и заканчивается с наступлением момента схватывания. Очевидно, что высокотемпературная разновидность является более энергозатратной и трудно реализуемой на практике по сравнению с «холодным» вспучиванием шликера с последующим закреплением пористой структуры обжигом.

При выборе газообразующей добавки учитывают следующие требования:

- объем выделяемого газа;
- эффективный интервал температур газообразования;
- скорость выделения газа и способы ее регулирования;

- токсичность, коррозионная активность и воспламеняемость газа;
- взаимосогласованность с другими процессами, параллельно протекающими в твердеющей смеси.

Гузман И.Я. сгруппировал характерные типы реакций, получивших распространение при практической реализации процессов газообразования, следующим образом [17]:

- выделение $\text{CO}_2 \uparrow$ в результате взаимодействия углекислых солей и кислот;
- выделение $\text{H}_2 \uparrow$ при взаимодействии металлов и оснований;
- самостоятельное разложение метастабильных веществ (перекисей, органических соединений и карбонатов);
- термическое разложение веществ.

Эффективность процесса «холодного» вспучивания шликера зависит от степени согласованности кинетики протекания процессов газообразования, разжижения и загущения массы.

В качестве управляющих воздействий, регулирующих скорость генерации газообразной фазы, используют различные факторы (температура, pH среды, химический состав, реологические характеристики и т.п.). Корректировку процесса набора пластической прочности осуществляют за счет нагрева, введения химических добавок-ускорителей, вибрационных воздействий или сочетанием нескольких указанных факторов.

Разнообразие составов и свойств газообразователей обеспечивает возможность подбора нескольких конкурирующих вариантов. При их окончательном выборе применительно к производству газокерамики нужно учитывать следующие ограничения [18]:

- бездобавочные шликеры имеют нейтральный характер водной среды;
- оптимальная для вспучивания вязкость шликеров достигается при повышенном водозатворении и значительно варьируется в зависимости от минерального состава применяемых пород;
- шликеры не способны к самостоятельному твердению в процессе формирования макроструктуры пористого полуфабриката, когда требуется

ускоренный набор структурной прочности для ее фиксации и исключения последующего оседания.

В таблице 4 приведено сравнение газообразователей, проявляющих достаточную активность для вспенивания большинства минеральных систем.

Таблица 4 – Эффективность применения газообразующих добавок

Наименование (состав)	Технологические		Экономические		Особенности применения
	Диспергирование в растворе	Порообразование, м ³ /кг(л)	Цена, руб./кг	Стоимость, м ³ /руб.	
Дисперсный алюминий (Al)	+	1200...1250	185... 250	6,5	1. Пыление с образованием взрывоопасной взвеси 2. Выделение легковоспламеняющегося и взрывоопасного H ₂
Цинковый порошок (Zn)	+	330...350	170... 180	2,0	То же
Сухой лед (CO ₂)	-	760...790	40...60	19,5	Экстремально низкая температура
Карбид кальция (CaC ₂)	+/-	340...350	65...86	5,0	Выделение легковоспламеняющегося C ₂ H ₂
Перекись водорода (H ₂ O ₂)	+	120...130	40...45	3,1	Сильный окислитель

Анализ данных показывает, что по совокупности технологических и экономических показателей, а также с учетом особенностей применения наиболее приемлемыми газообразователями являются дисперсный алюминий и перекись водорода.

Способ *пенообразования* основан на использовании поверхностно-активных веществ (ПАВ), молекулы которых концентрируются на поверхности раздела фаз

«жидкость–воздух» с эффектом понижения величины поверхностного натяжения раствора, формируя устойчивую пену.

Различают следующие способы создания пеномассы [14]:

- пенообразование – раздельное приготовление пены и минерального раствора с последующим их смешением;
- аэрирование – вовлечение и последующая капсуляция воздушных пузырьков в перемешиваемой сырьевой смеси;
- сухая минерализация – насыщение межпоровых перегородок пены тонкодисперсными минеральными частицами.

К преимуществам способа относят легкость управления параметрами процесса, путем изменения скорости и времени аэрации, температуры среды, вида и концентрации ПАВ.

Существенным недостатком пенообразования является необходимость использования высокоподвижных сырьевых смесей с повышенными величинами В/Т-отношений, что значительно снижает качество ячеистого материала. Это существенно усложняет задачу стабильного получения вспененных теплоизоляционных материалов (пенобетонов, пенокерамики и т.п.) с показателями прочности, превышающими порог конкурентоспособности, определяемый автоклавным газосиликатом – наиболее распространенным и востребованным на рынке материалом среди группы минеральных ячеистых изделий.

Иногда с целью создания высокой степени поризации применяют газопенный способ, основанный на сочетании процессов аэрирования смеси и газообразования.

Способ *введения пористых наполнителей* – пористая структура в материале создается введением в сырьевую массу пористых наполнителей и заполнителей. В зависимости от генезиса различают природные (пемза, вулканический туф или шлак и т.п.) или искусственные (керамзитовый гравий, вспученный перлит, вермикулит и т.п.) пористые компоненты. Данная технология легко реализуема на практике и позволяет получать прочные и крупноразмерные изделия с

пониженной усадкой. Реально достижимая средняя плотность таких материалов ограничена величиной 500 кг/м^3 и задается изменением объемного содержания заполнителей. Недостатками технологии являются повышенная плотность изделий, отсутствие или высокая стоимость заполнителей.

Способ *вспучивания при термической обработке* основан на способности некоторых видов природного сырья (вермикулит, перлит, глины и т.п.) увеличиваться в объеме при переходе в пиропластическое состояние. Механизм вспучивания запускается выделением при нагреве газообразных продуктов, источниками которых являются связанная вода и термически деструктируемые компоненты исходного сырья.

Основные трудности в реализации данного способа сопряжены с необходимостью:

- использования дорогостоящих жаростойких металлических форм;
- точного поддержания параметров режима термической обработки, включающей этапы высокоскоростного нагрева, кратковременную выдержку и медленное охлаждение.

Из-за сложностей, связанных с недостаточной эффективностью управления процессами в областях температур пиропластического вспучивания, способ ограничен производством пористых заполнителей и мелкоразмерных изделий.

Способ *выгорающих добавок* является сравнительно дешевым и простым для промышленной реализации. Он используется для получения керамических и стеклокристаллических легковесов. Характеристика пористости зависит от химического состава, содержания, формы и размера вводимых частиц.

Как показывает практический опыт, такие изделия имеют ограничение по минимальной средней плотности D500, что связано с резким ухудшением показателей макроструктуры и падением прочности. Использование в качестве выгорающей добавки гранулированного пенополистирола позволяет получить изделия с общей пористостью до 80...85 %. Однако применение данного технологического решения сопряжено с рядом существенных недостатков (высокая токсичность процесса обжига, повышение стоимости изделий).

1.2 Современные тенденции развития технологий пористой керамики

Блочные керамические теплоизоляционные изделия традиционно широко применяют в промышленном строительстве (изоляция энергетических установок, инженерного оборудования, трубопроводов и т.п.). В настоящее время наблюдается расширенное внедрение крупноформатных пористых блоков в практику жилищного строительства. Эффект применения этого вида керамики выражается в снижении расхода топлива в теплогенерирующих инженерных системах и общих теплопотерь через ограждающие конструкции зданий.

Пористую керамику получают насыщением керамической основы (матрицы) газообразной фазой или тугоплавкими пористыми заполнителями. Основным процессом, в результате которого получают керамику, является спекание, определяемое способностью сырьевой массы самоуплотняться под воздействием высоких температур с образованием прочного камневидного вещества при последующем охлаждении [19, 20].

Различают процессы твердофазового и жидкостного спекания с участием эвтектических расплавов. Первый включает рекристаллизацию минералов и реакции в твердой фазе между компонентами системы, а также продуктами их распада. Рекристаллизация сопровождается изменением кристаллического строения поликристаллического тела, обусловленного ростом и слиянием зерен.

Спекание с участием жидкой фазы характеризуется вязким и пластичным течением жидкости, а также диффузией в нее ионов и ионных комплексов из твердой фазы. Жидкая или псевдожидкая фаза, образуемая в результате обжига, выполняет роль «высокотемпературного» цемента, скрепляющего тугоплавкие зерна. Процессы твердо- и жидкофазового спекания взаимосвязаны: первый трансформируется во второй с повышением температуры [20].

1.2.1 Материалы на основе природных глин

Глины представляют собой мелкообломочные осадочные породы, химический состав и свойства которых характеризуется наличием гидроалюмосиликатов (каолинит, монтмориллонит, бейделлит, галлуазит, пиррофиллит и гидрослюда) [21].

Как показывает многолетний опыт, применение легких керамических изделий с технологическим пустотами не обеспечивает достижение желаемого результата повышения тепловой эффективности стеновых конструкций, так как в процессе кладки открытые полости заполняются раствором. В этой связи создание замкнутой внутренней поровой структуры является очевидным способом уменьшения средней плотности стеновой керамики, позволяющем сохранить ее теплозащитные свойства при возведении и эксплуатации конструкций. К настоящему времени наработаны технические решения, направленные на получение пористых керамических изделий различного назначения и размерного ряда. Ниже приведен анализ наиболее часто используемых изделий этой группы [13, 14].

Технико-экономическая эффективность материалов, получаемых термическим вспучиванием, зависит от минералогического состава используемой глины. Увеличение объема обусловлено наличием в составе глины повышенного количества гидрослюд, а также соединений железа и органических примесей. Экономически целесообразно применять «легко вспучиваемые» глины с интервалом температур обжига 950...1100 °С.

Вспучивание при указанных температурах применяют в производстве зернистого керамического материала в виде керамзитового гравия. В природе подходящие глины встречаются относительно редко, поэтому исходный состав местных разновидностей сырья корректируют введением газообразующих или выгорающих добавок. В работах Ю.А. Щепочкиной предложены составы для получения пористых наполнителей на основе легкоплавких глин, содержащие в составе 5...7 % добавок, способствующих газообразованию при высоких

температурах. Керамзитовый гравий и изделия из него обладают целым рядом положительных качеств: высокая морозостойкость, прочность, хорошее сцепление с цементным раствором [22].

Компанией Wienerberger производятся керамические легковесные блоки под маркой «Porotherm», сочетающие в себе технологические пустоты с пористой структурой материала несущих перегородок. Блоки изготавливают из смеси глины с выгорающими добавками, из которой сначала формуют сырец, имеющий на вертикальных поверхностях соединение «паз-гребень». Затем полуфабрикат сушат и обжигают [23].

В изделиях «Proton» макропористая структура формируется за счет выгорания гранул пенополистирола, введенных на дообжиговом этапе получения материала [7]. Сферическая форма гранул позволяет формировать качественную пористую структуру несущих перегородок. Недостатком технологии является высокая токсичность газообразных продуктов, выделяющихся при термическом разложении вспененного полимерного компонента, а также его повышенная стоимость.

Ефимова В.В. и Беломеря Н.И. предложили способ получения высокопористой керамики методом объемных выгорающих компонентов. Он предполагает использование губки из пенополиуретана, которую пропитывают керамическим шликером, а затем сушат и обжигают. Состав шликера включает глину, шамот и жидкое стекло [24]. Образцы материала имеют прочность на сжатие 5...10 МПа при плотности 150...210 кг/м³.

Перлитокерамические теплоизоляционные изделия изготавливают на основе дисперсной пластичной глины с добавкой в качестве порообразователя вспученного перлитового песка [25, 26]. Температура эксплуатации зависит от вида используемой глины – легкоплавкой или огнеупорной.

В институте «Технопроект» Каменецким С.П. разработана технология производства керамических перлитовых изделий. Шихта подготавливается в зависимости от требуемых технических показателей из глины, пористого наполнителя и шамота. К шихте добавляется вода, корректирующие добавки –

пептизатор (14 % процентный раствор абьетата натрия) и коагулянт (11 % раствор смолы МФ-17), которые дополнительно аэрируют шликер, способствуя его разжижению. В поризованный шликер добавляют перлитовый песок и перемешивают. Из полученной массы формуют изделия, которые затем сушат и обжигают.

В Венгрии производят огнестойкий материал «Репорит-900». Его состав включает 70 % вспученного перлитового песка и 30 % кирпичной глины. Жесткую массу подвергают формованию на вибропрессе, после чего обжигают при 900 °С. Для предупреждения раздробления перлитовых частиц смесь готовят в мешалке со смесительными граблями. Керамическую массу дополнительно стабилизируют бутилнафталиновосульфокислым аммонием. Изделия имеют плотность 200 кг/м³ и предел прочности при сжатии 0,8...1,0 МПа [27].

Вермикулитокерамические теплоизоляционные материалы изготавливают на основе глин, наполненных вермикулитом. Изготавливают их различными способами:

- К.Н. Дубинецким и А.П. Пожниным предложен способ, заключающийся в приготовлении пластичной массы из вермикулита и бентонитовой глины и смешении ее с пеной. Изделия формуются под давлением 0,1 МПа и обжигаются при 900 °С.

- в ВНИИСТРОМе получают вибрированные вермикулитокерамические изделия. Высушенную глину после помола смешивают со вспученным вермикулитом в соотношении 1:3, после чего вводят алюминиевую пудру. Сравнительно жесткую массу укладывают в формы и подвергают вибрации. В процессе вибровоздействия масса разжижается и происходит ее вспучивание. После снятия динамического воздействия материал освобождают от форм, сушат и обжигают.

- институт «Технопроект» разработал способ, при котором глину измельчают в стругаче, готовят шликер с содержанием воды 77...80 % и процеживают его через сито с размером отверстий 1 мм. Смесь подают в смеситель, где в нее вводят раствор абьетата натрия для повышения

пластичности, а затем добавляют вспученный вермикулит. Из полученной массы формируют под давлением изделия, подвергают их сушке и обжигу.

Пенокерамические материалы изготавливают способом пенообразования [28, 29]. В качестве пенообразователей применяют смолосапониновый и алюмосульфонафтовый разновидности, а также канифольное мыло и гидролизную кровь. Для снижения усадки в состав материала вводят шамотный наполнитель.

ВНИИПИТеплопроект предлагает следующий состав шихты: глина 15...60 %, шамот 30...85 %, для получения ультралегковесов часть шамота заменяется перлитовым песком. Шихту смешивают с водой и соединяют с приготовленной пеной, разливают по формам, сушат и обжигают. Готовые изделия обладают плотностью 300...600 кг/м³ и прочностью 0,8...3 МПа.

В Кубанском ГТУ разработан состав пенокерамики для теплоизоляции зданий. Образцы изготавливались из глины, шамота, стекловолокна, пенообразователя и воды, сушились при температуре 40...45 °С, а затем обжигались при 940...970 °С. Плотность полученного материала составила 580...630 кг/м³, прочность при сжатии 4,0...4,4 МПа.

Институтом ВНИИстром им. П.П. Будникова совместно с МГСУ представлена технология получения пенокерамических материалов на основе легкоплавких глин. Изделия имеют плотность 400...700 кг/м³, предел прочности при сжатии 2,5...7,5 МПа. Особенностью технологии является формирование устойчивой сырцовой структуры за счет регулирования процессов коагуляции глинистой составляющей. Материал в зависимости от характеристик применим как для возведения, так и для теплоизоляции стен при температуре эксплуатации до 900 °С.

В НИИЖБе создан материал и технология его получения на основе глин, суглинков и вулканических пород. После обжига при 1050...1170 °С материал приобретает плотность 250...750 кг/м³ и прочность при сжатии 0,8...5 МПа. Материал предназначен для теплозащиты конструкций и оборудования.

В зарубежных странах в качестве сырьевых компонентов пенокерамической смеси используют глины с низкой чувствительностью к сушке, шамот, разрыхлители и пенообразователи. Отформованные изделия сушат и подвергают обжигу при 900...1000 °С. Изделия изготавливают в виде плит размером 600×600×80 мм или 600×400×80 мм.

Во Франции получают материалы со средней плотностью 600...1000 кг/м³, Польше с плотностью 800 кг/м³ и прочностью при сжатии 4 МПа [30].

В Японии изготавливают изделия на основе шихты из смеси шамота 70 % и глины 30 % с использованием полиуретановой смолы в качестве стабилизатора.

В последнее время возрос интерес к газокерамическим материалам и технологиям их получения. В НИИкерамзите, ННГАСУ, СамГАСУ и в других научных организациях ведутся исследования в этой области [29, 31].

В ННГАСУ проведены обширные исследования по влиянию минералогического состава глин и технологических параметров на свойства газокерамики. Предлагается изготавливать газокерамику на основе каолининовых глин с добавлением в качестве стабилизатора 10...15 % цеолита. В качестве газообразователя используют алюминиевую пудру. Полученные материалы имеют плотность 500...700 кг/м³ и предел прочности при сжатии 1,5...4,0 МПа.

Крутовым Ю.А. и Гаврилюк А.Ю. разработана технология получения газокерамики для строительства теплоэффективных конструкций жилых, промышленных и общественных зданий и других строительных объектов [32]. Для получения материала используют глинистое сырье (55...60 %), водный раствор силиката натрия или калия, вспенивающий и стабилизирующий форму изделия. На сырьевую массу воздействуют сверхвысокочастотным электромагнитным излучением до образования вспученной массы, которую пропускают через отверстие, для получения изделий заданной отверстием формы. Изделия получают с минимальной плотностью 650 кг/м³ и пределом прочности при сжатии 7 МПа. Недостатком материала является низкая водо- и морозостойкость.

Мороз И.И. предложен состав газокерамики из глины, извести, алюминиевой пудры и гипса. Изделия обжигаются при температуре 1120...1250 °С в течение четырех часов. Средняя плотность изделий составляет 500...730 кг/м³, предел прочности при сжатии 1,5...3,8 МПа [33].

Заводским В.Ф. проведены исследования влияния минералогического состава глин, вязкости и температуры глинистого шликера на величину средней плотности газокерамики.

В Германии производится газокерамика под маркой «Siporton». Газокерамику изготавливают вспучиванием и спеканием сырьевой массы при термообработке. Средняя плотность составляет 300...800 кг/м³, предел прочности при сжатии 2,5...12,5 МПа [29].

1.2.2 Материалы на основе природных силицитов

Согласно минералогической классификации силициты – это группа осадочных горных пород, сложенная минералами кремнезема (SiO₂): опалом, халцедоном и кварцем. Различают хемогенные (кремнистый туф), органогенные (диатомит, радиолярит, спонголит) и криптогенные (опока, трепел) кремнеземные породы [34, 35].

Диатомит, опоку и трепел часто выделяют в отдельную подгруппу – «опал-кристобалитовые» породы. Они более чем наполовину состоят из минералов группы кремнезема – опала, кристобалита, тридимита, халцедона и развивающегося по ним кварца [36].

Опоки и трепелы представляют собой природную смесь опалового кремнезема (60...80 %), глинистого (10...40 %) и обломочного (до 10 %) минералов. Среди глинистых примесей в кремнистых породах, в основном, преобладают монтмориillonитовая, монтмориillonит-гидрослюдная составляющие [35]. В зависимости от структурных особенностей и химического состава различают кремнистые, трепеловидные, песчаные, глинистые и карбонатные опоки.

Отечественной промышленностью керамика на основе природных опок не производится. Разрозненная информация о примерах использовании опок для нужд строительной отрасли сводится к корректировке составов керамических шликеров, производству термолитового гравия или бутового камня [34]. В связи с отсутствием прямых аналогов рассмотрение перспектив в области технологий силицитовой керамики на основе опок целесообразно начинать со строительных материалов, формируемых из наиболее близких по минеральному составу пород – диатомитов и трепелов [12].

Благодаря природной микропористости, диатомит и трепел применяют в качестве минерального сырья при производстве искусственных легких заполнителей, а также штучных керамических легковесов [37...41].

Ранее на предприятии ООО «Диатомитовый комбинат» было налажено производство диатомитовых и пенодиатомитовых изделий, а также обожженной крошки. Завод выпускал диатомитовый и пенодиатомитовый кирпич с минимальной плотностью 350...400 кг/м³.

Диатомитовый кирпич изготавливали введением выгорающих добавок – древесных опилок фракцией 1...3 мм. Изделия формовали пластичным способом из предварительно увлажненной смеси диатомитового порошка и опилок. Сырец высушивали до влажности 15...17 % и обжигали в туннельной печи при 900 °С.

Для получения пенодиатомита в исходную смесь вводили пенообразующие вещества и небольшое количество древесных опилок. Пенообразователь обычно имел клееканифольную и смолосапониновую основу. К существенным недостаткам технологии следует отнести высокое содержание воды в массе и, как следствие, большую усадку (до 25 %) сырца, а также длительность его сушки – 48...55 ч.

Перлитодиатомитовые изделия. Высокая пористость изделия обеспечивается сочетанием трех способов: повышенного водозатворения, введением пористого заполнителя и воздухововлекающих добавок. За счет введения перлитового песка сокращается время сушки в более чем в два раза в сравнении с изготовлением пенодиатомитовых изделий.

На основе трепела производится трепельный кирпич марки Т-600 и пенотрепельные изделия. Технология их получения аналогична производству диатомитовых изделий. Широкое распространение материалы из трепела не получили из-за своих невысоких прочностных характеристик.

Наиболее проработанным в научно-технологическом аспекте направлением исследований является использование кремнеземистых пород для создания легких стекловидных материалов – пористых заполнителей, пеностекла и т.п. Большой вклад в данной области внесли работы Верещагина В.И., Никифорова Е.А., Кетова А.А., Китайгородского И.И., Христофорова А.И. и др. [42...46].

Сущность получения пористого стеклокристаллического заполнителя состоит в предварительной грануляции сырьевой массы с ее последующим высокотемпературным вспениванием. Материалы имеют плотность 200...600 кг/м³, предел прочности при сжатии 0,5...4,1 МПа и используются в качестве эффективной засыпной теплоизоляции или пористых компонентов в составах легких бетонов и растворов.

Применение опоки в производстве строительных материалов в роли основного сырьевого весьма ограничено. Научными организациями НИИКерамзит, ВНИИстром, НИИЖБ и ХИСИ в 60...80-х годах прошлого столетия велись разработки технологических принципов изготовления искусственного пористого заполнителя – термолита. В основных моментах производство термолитового щебня повторяет производство керамзитового гравия сухим способом, главное отличие заключается в отсутствии дополнительного вспучивания в процессе термообработки, т.е. пористость материала обуславливается природной микропористостью опок и выгоранием органических примесей.

За последний период времени значимые результаты по проблематике применения опок в получении стеновой керамики представлены в исследованиях В.Д. Котляра [47]. Им предложены технологические решения в области получения мелкоштучных керамических блоков с улучшенными эксплуатационными свойствами. Автором апробирован способ компрессионного

формования изделий в сочетании с полусухой консистенцией пресс-порошка. Проведена большая работа по литолого-технологической классификации опок как сырья для производства стеновой керамики. Получены материалы с плотностью 1050...1250 кг/м³ и пределом прочности при сжатии 7...34 МПа.

Выводы по главе 1

1. Для обеспечения растущих потребностей строительной отрасли существует необходимость формирования научно-технологического задела, направленного на создание перспективных технологий получения доступных по стоимости теплоэффективных материалов, соответствующих передовым требованиям по качеству.

2. Пористые керамические материалы теплоизоляционного и конструкционно-теплоизоляционного функционального назначения находятся в тренде современного развития строительных материалов.

3. Высокий потенциал конкурентоспособности пористой керамики обусловлен возможностью использования большей части основного оборудования существующих кирпичных заводов, многообразием сырьевой базы, относительно невысокой себестоимостью и высокими технико-эксплуатационными и теплоизоляционными свойствами.

4. В технологиях теплоэффективной керамики природные силициты используют ограниченно (в основном для высокотемпературной теплоизоляции), что обусловлено пониженными показателями эксплуатационных свойств такой керамики в сравнении с более конкурентными на рынке стеновыми материалами (автоклавный газобетон, пористая керамика на основе традиционных глин).

5. Для формирования пористой структуры силицитовой керамики целесообразно применять менее энергозатратный и легко реализуемый на практике способ «холодного» вспучивания шликера с последующим закреплением пористой структуры обжигом.

6. При выборе газообразователя для производства пористой силицитовой керамики необходимо учитывать, что немодифицированные опочные шликеры характеризуются повышенным водозатворением, имеют нейтральный характер водной среды и не способны к самостоятельному твердению.

7. Важнейшей задачей повышения качества силицитовой керамики является снижение водопотребности и влажностной усадки сырьевой массы, а также повышение прочности и теплотехнических характеристик материала.

8. По совокупности технологических и экономических показателей наиболее приемлемым способом создания ячеистой структуры пористой керамики на основе малопластичного сырья является газообразование, при этом в качестве газообразователя целесообразно применять перекись водорода.

Глава 2 Характеристика сырьевых компонентов, методы исследований и методология работы

2.1 Характеристика сырьевых компонентов

При разработке составов и получении опытных образцов газокерамики использовали нижеперечисленные сырьевые компоненты.

Основной материал – опока Сурского месторождения (г. Пенза). Опока характеризуется высоким содержанием аморфного опаловидного кремнезема SiO_2 и относительно постоянным составом [34, 47, 48]. Химический состав природного сырья (таблица 5) был определен методами аналитической химии согласно методике ГОСТ [49, 50].

Таблица 5 – 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

Минерально-фазовый состав горной породы оценивался рентгенофазовым анализом с использованием дифрактометра «Дрон-7». Установлено, что основными рентгено-идентифицируемыми компонентами применяемого сырья являются кремнийсодержащие минералы – β -кварц (К) и γ -тридимит (Т), содержание которых составляет 34...40 % (рисунок 3). Исходя из сопоставления данных химического состава с данными РФА, содержание аморфного кремнезема варьируется в диапазоне 60...75 %.

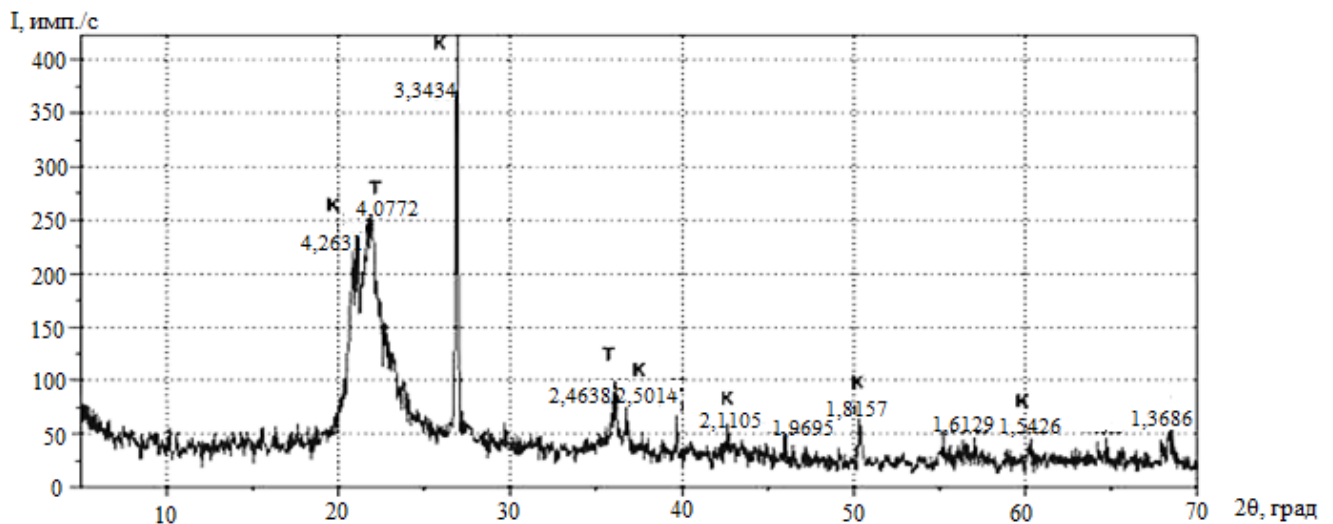


Рисунок 3 – Рентгенограмма природной опоки

Для оценки влияния температурного фактора на процессы изменения состава природного силицита при его обжиге были сняты термограммы опочного сырья (рисунок 4).

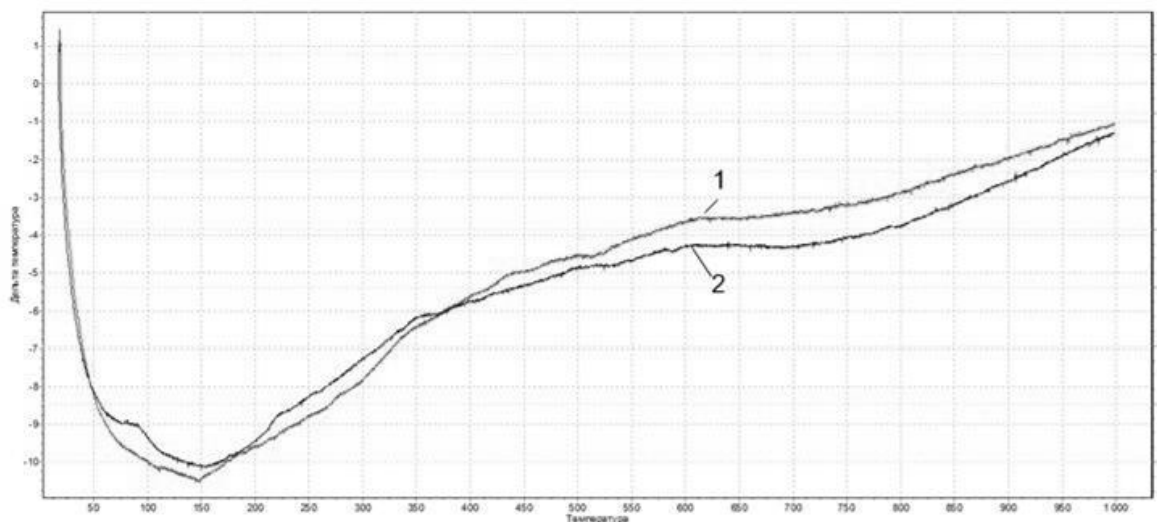


Рисунок 4 – Термограммы шихт на основе природных силицитов (опок):
1 – кремнистый тип; 2 – трепеловидный тип

Анализ термограмм показывает, что в процессе подъема температуры до 720...800 °С последовательно протекают процессы обезвоживания сырьевой массы, окисления органических примесей, полиморфные превращения кварца и твердофазные реакции взаимодействия компонентов опочной шихты.

Сравнивая между собой термограммы кремнистой и трепеловидной опок, можно заключить, что сильных отличий на графиках не наблюдается. Вместе с тем более сложный состав трепеловидной опоки приводит к увеличению

эндоэффектов в областях 150 °С и 700 °С, что обусловлено удалением адсорбционной воды и дегидратацией глинистых минералов.

В процессе нагрева природной опоки можно выделить четыре температурные зоны [51]:

1 – (120...200 °С) – удаление свободной воды и воды, адсорбированной на поверхности микропор в структуре опоки, а также примеси глины;

2 – (350...550 °С) – испарение воды опалового кремнезёма, дегидратация минералов глины и выгорание органических примесей;

3 – (570...580 °С) – полиморфные превращения кварца;

4 – (720...800 °С) – образование силикатного расплава с участием термоактивированного кремнезёма.

Перед использованием природную опоку высушивали до влажности 2...4 % и размалывали в шаровой мельнице до порошкообразного состояния с удельной поверхностью частиц 600...700 м²/кг.

Химические модификаторы:

Газообразователи

Перекись водорода (ГОСТ 177-88): химический состав – H₂O₂ (пергидроль); тип – медицинский.

Пудра алюминиевая (ГОСТ 5494-95): марка – ПАП 2; содержание активной части – не менее 86 %; содержание жировых добавок – 3,8 %.

Разжижители

Кальцинированная сода (ГОСТ 5100-85): химический состав – Na₂CO₃; марка – Б; сорт – 2; массовая доля активного вещества – не менее 99 %.

Бура техническая (ГОСТ 8429-77): химический состав – Na₂B₄O₇·10H₂O; марка – Б; содержание активного вещества – не менее 94 %.

Натрий фосфорнокислый (ГОСТ 9337-79): химический состав – Na₄P₂O₇·12H₂O; тип – чистый (Ч); массовая доля активного вещества – 98 %.

Фторид натрия (ГОСТ 4463-76): химический состав – NaF; тип – чистый (Ч); массовая доля активного вещества – 98 %.

Перманганат калия (ГОСТ 20490-75): химический состав – KMnO_4 ; тип – чистый (Ч); массовая доля активного вещества – 99 %.

Карбонат лития (ТУ 95.1951-89) (пр-во КНР): химический состав – Li_2CO_3 ; массовая доля активного вещества – не менее 99,04 %.

Поташ (ГОСТ 10690-73): химический состав – K_2CO_3 ; сорт – 3; массовая доля активного вещества – не менее 92,5 %.

Натриевое жидкое стекло (для клеев и пропиток) ГОСТ 13078-81: химический состав – $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$; силикатный модуль (n) – 2,7...3,4; плотность – 1,36...1,45 г/см³.

Пластификаторы:

Суперпластификатор С-3 – вещество светло-коричневого цвета с насыпным весом 650...750 кг/м³, состоящее из натриевых солей продукта конденсации формальдегида и нафталинсульфоокислоты. Содержит в своем составе до 80...85 % полиметиленафталинсульфонатов и 7...10 % сульфатов;

Лигносульфонат технический порошкообразный (ЛСТ) ТУ 2455-028-00279580-2004 – порошок коричневого цвета, образующийся как побочный продукт переработки древесины. Содержит смесь солей лигносульфоновых кислот (с примесью редуцирующих и минеральных веществ), получаемых из щелоков бисульфитной варки целлюлозы.

Melflux 1641 F BASF (Германия) – желтый порошковый продукт с насыпной плотностью 400...600 кг/м³, состоящий из модифицированного полиэфиркарбоната.

Melment F15G (Германия) – порошок белого цвета на основе сульфонируемого меламина с насыпной плотностью 550...850 кг/м³.

Порошкообразные модификаторы:

Бой тарного (SiO_2 – 69,0 %; CaO – 6,5 %; MgO – 4,0 %; Fe_2O_3 – 1,0 %; Al_2O_3 – 5,0 %; $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ – 14,5 %), оконного (SiO_2 – 72,0 %; CaO – 6,1 %; MgO – 4,3 %; Fe_2O_3 – 0,2 %; Al_2O_3 – 2,0 %; $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ – 15,4 %) и оптического (SiO_2 – 27,0 %; $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ – 1,8 %; PbO – 70,9 %; As_2O_3 – 0,3 %) стекла.

Перед использованием стеклобой высушивали до влажности 2...4 % и размалывали в шаровой мельнице до порошкообразного состояния с удельной поверхностью частиц 450...550 м²/кг.

Вода, использованная для получения сырьевой смеси, отвечала требованиям ГОСТ 23732-2011 «Вода для бетонов и строительных растворов. Технические условия».

2.2 Методы исследования основных характеристик сырьевых компонентов и вновь созданного материала

Для достижения заявленной в диссертационной работе цели и получения объективных результатов применялся комплекс современных методов исследований.

При изучении физических и химико-технологических характеристик сырьевых компонентов и готовой газокерамики, а также структуроформирующих процессов использовали рентгенофазовый (РФА), химический (качественный и количественный), а также дифференциально-термический (ДТА) и газометрический методы анализа.

2.2.1 Физические методы

Общетеchnические методы

Удельную поверхность минеральных частиц определяли на приборе «ПСХ-9» (ГОСТ 310.2-76, ГОСТ 23789-79).

Размеры минеральных частиц и их относительное содержание определяли с использованием седиментационного анализа [52].

Истинную плотность определяли согласно методике ГОСТ Р 56300 – 2014 «Огнеупоры и огнеупорное сырье. Методы определения истинной плотности».

Среднюю плотность образцов определяли по ГОСТ 12730.1-78 «Бетоны. Методы определения плотности».

Определение сорбционной способности проводилось по ГОСТ 24816-2014 «Материалы строительные. Метод определения равновесной сорбционной влажности».

Пористость оценивалась по ГОСТ 2409-2014 «Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения».

Водопоглощение образцов устанавливали в соответствии с методикой ГОСТ 12730.3 -78 «Бетоны. Метод определения водопоглощения».

Усадочные деформации определяли на образцах размером 40×40×160 мм при помощи оптического компаратора ИЗА-2.

Измерения теплопроводности проводили в соответствии с требованиями ГОСТ 7076-99 «Материалы и изделия строительные. Метод определения теплопроводности и термического сопротивления при стационарном тепловом режиме».

Определение влагопроводности – согласно ГОСТ Р 56504-2015 «Материалы строительные. Методы определения коэффициентов влагопроводности».

Рентгенофазовый анализ. Для полуколичественного анализа веществ съемку производили на дифрактометре «Дрон-7» с медным анодом и никелевым β -фильтром в интервале брэгговских углов (θ) от 20 до 80° при скорости съемки 0,02°/мин. Проведение анализа базировалось на электронной картотеке рентгенографических стандартов PDF-2, выпущенной Международным центром по дифракционным данным ICDD [53, 54]. Вычисление количественного содержания рентгеноидентифицируемых фаз производили с помощью программы Re&Se (Retrieve&Search-Match), использующей в расчете значение корундового числа и интегральную интенсивность рефлексов анализируемой кристаллической фазы.

Основной принцип проведения рентгенофазового анализа заключается в сопоставлении экспериментально найденных значений межплоскостных расстояний (d) кристаллических составляющих микроструктуры газокерамики и

относительных интенсивностей (I) рефлексов с эталонными рентгенограммами, включенными в актуализированную версию электронной картотеки. Математическая связь данных РФА выражается уравнением Вульфа-Брэгга:

$$2d \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (2)$$

где d – межплоскостное расстояние, нм;

θ – угол падения рентгеновского луча, град;

n – целое число длин волн (1, 2, 3);

λ – длина волны рентгеновского луча, нм.

Дифференциальный термический анализ.

Термический анализ основан на изучении тепловых эффектов, происходящих в результате физико-химических превращений веществ при изменении их температуры и сопровождающихся выделением или поглощением тепла [55, 56].

С помощью дифференциального термического анализа (ДТА) исследуются фазовые превращения, наличие химических реакций, протекающих в веществе при нагревании и охлаждении. Метод основан на сравнении термических свойств образца исследуемого вещества и инертного эталона. Регистрируемым параметром является разность температур вещества и эталона при нагревании и охлаждении с постоянной скоростью.

Термогравиметрия – метод термического анализа, при котором регистрируется изменение массы образца в зависимости от температуры или времени при нагревании в заданной среде с регулируемой скоростью.

Метод кривых нагревания заключается в непрерывном, равномерном нагревании исследуемого вещества в интервале температур от комнатной до 900...1000 °С. Ход изменения температуры нагревания образца, измеряемой термопарой, регистрируется программой. Съёмку термограмм составов шликерных масс и отдельных компонентов для получения газокерамики проводили на установке Thermoscan-2.

2.2.2 Механические методы

Прочность при сжатии образцов определялась по ГОСТ 31359-2007 «Бетоны ячеистые автоклавного твердения. Технические условия» и по ГОСТ 10180-2012 «Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам». В качестве испытательного оборудования для исследования прочности при сжатии образцов использовалась испытательная машина типа «ИР 5057-50». В зависимости от вида использованного силового датчика «ИР 5057-50» диапазон измерения усилий составляет от 50 до 50 000 Н с точностью до 1 Н (0,1 кгс).

Модуль упругости E (Па) определяли путем снятия диаграмм нагружения керамических образцов и последующего расчета полученных данных по формуле:

$$E = \frac{\sigma_1}{\varepsilon_{1y}}, \quad (3)$$

где σ_1 – приращение напряжения от условного нуля до уровня внешней нагрузки, равной 30 % от разрушающей, Па;

ε_{1y} – приращение упругомгновенной относительной продольной деформации образца, соответствующее уровню нагрузки, м/м.

Пластическую прочность (предельное напряжение сдвига) сырьевых масс определяли коническим пластометром КП-3. Метод основан на измерении глубины погружения стандартного конуса под действием постоянной нагрузки (P) [57, 58]. После достижения конусом равновесного напряжения сдвига τ , оно становится равным пределу текучести τ_0 и определяется по формуле:

$$\eta = \tau = \tau_0 = k \frac{P}{h^2}, \quad (4)$$

где η – пластическая прочность, Па;

τ – напряжение сдвига, Па;

τ_0 – предел текучести, Па;

k – коэффициент, зависящий от значения вершинного угла конуса (для металлического конуса с углом при вершине 30° величина $k = 1,116$);

P – вес подвижной части прибора (нагрузка), кг;

h – глубина погружения конуса, м.

Динамическую вязкость шликерных масс определяли на ротационном вискозиметре марки Z1001, имеющем встроенный термостат и автоматический расчет параметров.

2.2.3 Химические методы

Химический анализ природного компонента проводили согласно ГОСТ 8269.1-97 «Щебень и гравий из плотных горных пород и отходов промышленного производства для строительных работ. Методы химического анализа».

Содержание оксида кремния определяли гравиметрическим методом, который включает операции сплавления пробы со смесью карбоната и тетрабората натрия, с последующим разложением сплава HCl, а также коагуляцию кремниевой кислоты с помощью желатина и гравиметрическое определение SiO_2 .

Содержание оксида алюминия определяли комплекснометрическим методом после предварительного отделения оксидов кремния, кальция и магния.

Содержание оксида железа (III) определяли комплекснометрическим методом. Метод основан на титровании железа раствором трилона Б при pH 1,5...2,0 в присутствии сульфосалициловой кислоты в качестве индикатора.

Содержание оксидов кальция и магния определяли комплекснометрическим методом с использованием в качестве индикаторов мурексида и эриохрома сине-черного.

Количество стекловидного расплава оценивали методом химического анализа в соответствии с ГОСТ 32496-2013 «Заполнители пористые для легких

бетонов. Технические условия» и ГОСТ 9758-2012 «Заполнители пористые неорганические для строительных работ. Методы испытаний».

2.3 Статистическая оценка результатов измерений и методы математического планирования эксперимента

Оценка погрешности в косвенных измерениях

Оценку погрешности δ_i в измерениях проводили с использованием стандартного отклонения σ_x , значение которого рассчитывали по формуле:

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}}, \quad (5)$$

где $\bar{x}$ – среднее значение в m -параллельных измерениях;

x_i – значение параметра в i -ом опыте;

N – общее количество проведенных измерений.

Методы математического планирования эксперимента

При подборе состава многокомпонентных систем, разработке технологии их изготовления, а также оптимизации составов по физико-механическим и эксплуатационным свойствам, использовали методы математического планирования эксперимента. В качестве матрицы планирования эксперимента были выбраны симплекс-решетчатый план Шеффе и композиционный план второго порядка, рекомендуемые для этих целей в специализированной литературе [59, 60].

Вычисление коэффициентов уравнения регрессии, их статистический анализ и проверку адекватности полученных моделей проводили с помощью программного комплекса «Градиент».

С целью установления пределов варьирования рецептурных факторов проводили реперные эксперименты, позволяющие значительно сузить область исследуемого экспериментального пространства.

2.4 Методика приготовления образцов в лабораторных условиях

Сырцовую массу для изготовления образцов готовили по следующей схеме. Горная порода высушивалась в комнатных условиях и подвергалась измельчению в шаровой мельнице. Отмеренное количество модификатора(ов) растворяли в воде. Полученный раствор добавляли к минеральному порошку и перемешивали до однородной массы. Для вспучивания массы в смесь дополнительно вводилось необходимое количество перекиси водорода.

Изготовление образцов керамической матрицы включало подготовку смеси, ее заливку в стальные формы с последующим уплотнением на встряхивающем столике. Через 3...5 ч (в зависимости от водотвердого отношения исходной массы) отформованный сырец освобождался от формы, высушивался до влажности 16...20 % и обжигался.

Процесс получения образцов газокерамики предусматривал формирование ячеистой структуры сырцовой массы с применением управляющего вибрационного воздействия. Для этого подготовленная смесь, содержащая добавку газообразователя, заливалась в пластиковую форму объемом 500 мл. Форму устанавливали и закрепляли с помощью стальных винтовых зажимов на виброплощадке ВП-30Т. Данная площадка обеспечивает частоту колебаний формы в диапазоне 1500...1600 кол/мин с амплитудой 1 мм. Параметры вибрационного воздействия контролировалась с помощью стандартизированного прибора «Вибротест-МГ4». Вибровспучивание образцов происходило в течение 3...4 минут. В среднем ячеистый сырец извлекался из форм через один час после вспучивания, а затем выдерживался в комнатно-сухих условиях до влажности 16...20 %. Обжиг образцов производили при температурах 930...950 °С [61]. Температурный режим обжига газокерамики представлен на рисунке 5.

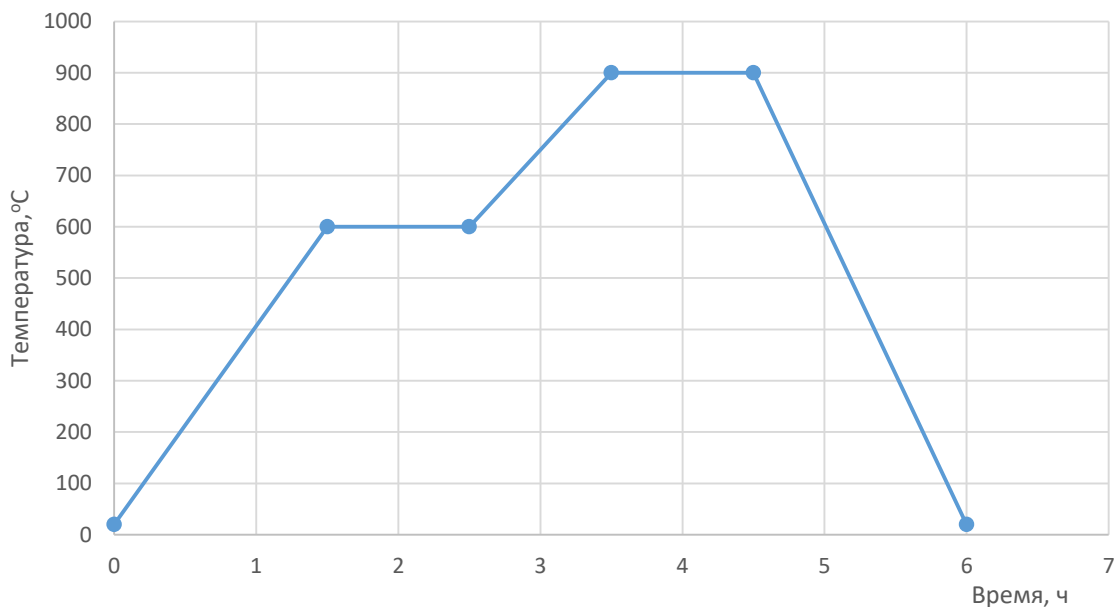


Рисунок 5 – Режим обжига газокерамики

Во избежание трещин подъем температуры до максимального значения осуществляли ступенчато, что обеспечивало выравнивание температуры по сечению сырца и минимизировало температурные деформации

2.5 Методологическая основа исследований

Методологической основой являются общенаучные подходы, базирующиеся на анализе, сравнении и обобщении экспериментальных данных, дополненных методами математического планирования и применении принципов системного подхода. В задачи диссертационной работы входило установление характера зависимостей в системе факторов «состав-технология-структура-свойства» применительно к технологии получения газокерамических материалов на основе нетрадиционного природного сырья (опоки).

Основу проводимых исследований составляет полиструктурная теория, разработанная академиком В.И. Соломатовым [9] для композиционных строительных материалов. С использованием основных положений полиструктурной теории была проведена последовательная оптимизация структуры и свойств газокерамики на микро- и макроструктурном уровнях. В

качестве микроструктуры рассматривался матричный материал, состоящий из основного керамического вещества и микроразмерных включений.

На начальном этапе разработки составов была проведена оптимизация микроструктуры (I уровень) по критерию «прочность при сжатии после обжига», при проведении которой оценивали изменение других свойств (газовыделение, характер набора прочности, средняя плотность, величина усадки). После получения графических и математических зависимостей, характеризующих изменение важнейших свойств исследуемого объекта в заданной области экспериментального пространства, был осуществлён переход к проектированию на следующий (более высокий) масштабный уровень.

Макроструктура (II уровень) материала создавалась в результате воздействия технологических факторов, обеспечивающих рациональное вспучивание материала-основы. При этом предполагалось, что оптимальное сочетание свойств, достигнутое на предыдущем уровне, обеспечит улучшение показателей макроструктуры.

Однако простой переход от сырьевого шликера к газокерамике не обеспечивает получение качественного материала, так как его рецептура и технология определяются собственными показателями качества (коэффициент теплопроводности, паропроницаемость и т.п.). Поэтому в процессе перехода был реализован принцип совмещения структур, согласно которому оптимальный по выбранному показателю качества ячеистый материал может быть сформирован из ряда вариантов ранее подобранных структурных уровней с возможностью некритичного ухудшения ими ранее достигнутых показателей.

Глава 3 Исследование физико-химических процессов формирования фазового состава и структуры ячеистой керамики

3.1 Обоснование выбора газообразователя

Показатели свойств газокерамики обусловлены совершенством пористой структуры, изначально создаваемой в сырце и окончательно фиксируемой при обжиге. В случае правильно разработанной технологии макроструктура материала представляет собой равномерно распределенные по керамической матрице замкнутые сферические поры полидисперсного диаметра [62].

Формирование макроструктуры зависит от вида, количества и равномерности распределения частиц газообразователя в исходной сырьевой массе, а также от соответствия показателей реотехнологических свойств шликера кинетике процесса газообразования. В зависимости от агрегатного состояния газообразователя однородность реакционной смеси регулируется путем изменения среднего размера частиц или концентрацией раствора [63].

Обоснование выбора газообразователя было произведено ранее на основании анализа литературных данных (см. раздел 1.1). Установлено, что алюминиевая пудра и пергидроль (перекись водорода) наилучшим образом соответствуют специфике технологии получения силицитовой газокерамики.

Дополнительные опыты, проведенные в лаборатории, показали, что перекись водорода обеспечивает формирование более качественной пористой структуры. В качестве дополнительных факторов, определивших в итоге предпочтительность использования H_2O_2 , были учтены:

- пониженная восприимчивость к влиянию температуры и pH среды на процесс разложения;
- равномерное образование новых объемов воды (побочный продукт реакции разложения), позволяющее регулировать реотехнологические показатели шликера, совмещая их с кинетикой процесса газообразования.

Исследование свойств газообразователя. Влияние добавок-катализаторов на процесс разложения H_2O_2 определяли с использованием модельных систем, состоящих из 5 мл перекиси водорода 3%-й концентрации и 1,7 % исследуемой добавки. В опытах применяли катализаторы различного типа: гомогенные (соли натрия, органические пластификаторы) и гетерогенные (технический порошкообразный углерод). Постоянной примесью в составе реакционной смеси являлась K_2MnO_4 (~50 мг/л). Объем кислорода, выделившегося при разложении H_2O_2 , определяли газометрическим способом (рисунок 6 и 7) [11].

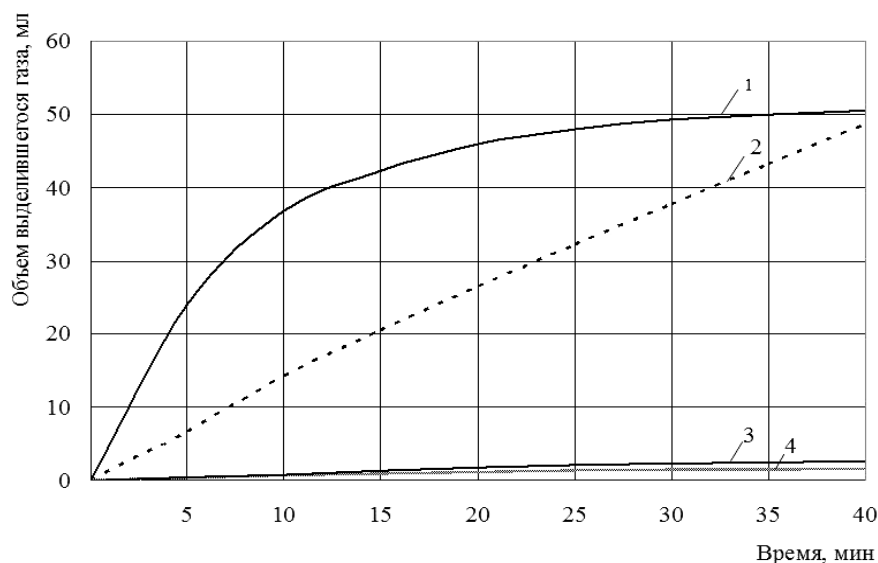


Рисунок 6 – Кривая выделения газа при разложении H_2O_2 в присутствии катализатора: 1 – уголь (порошок); 2 – Na_2CO_3 ; 3 – Na_2SiO_3 ; 4 – $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$

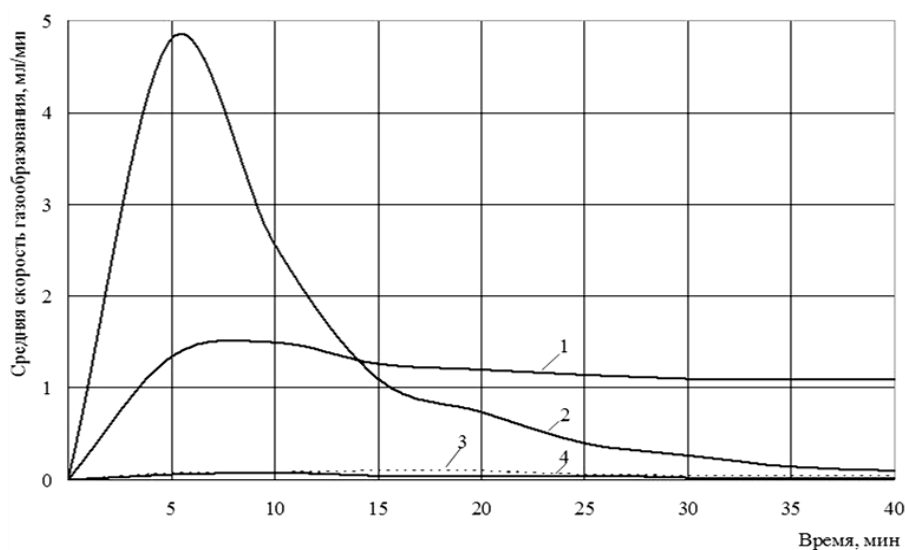


Рисунок 7 – Кривая скорости выделения газа при разложении H_2O_2 в присутствии катализатора: 1 – уголь (C); 2 – Na_2CO_3 ; 3 – Na_2SiO_3 ; 4 – $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$

Сравнение результатов расчета теоретически выделяемого в заданных условиях объема газа с экспериментальными данными показывает, что применение гетерогенного катализатора обеспечивает максимальную степень использования газообразующей способности H_2O_2 (~94 %). Эффективность применения гомогенных катализаторов существенно различается и составляет: для силиката и фосфата натрия ~2 %; для соды – 88...90 %.

Влияние органических пластификаторов на кинетику выделения кислорода изучали на примере добавок С-3 и ЛСТ (1,35 %). Для проведения эксперимента изготавливали базовый раствор, состоящий из 20 мл перекиси водорода 3%-й концентрации, а также Na_2CO_3 (2,5 %) и K_2MnO_4 (0,05 %). Полученные результаты приведены на рисунке 8.

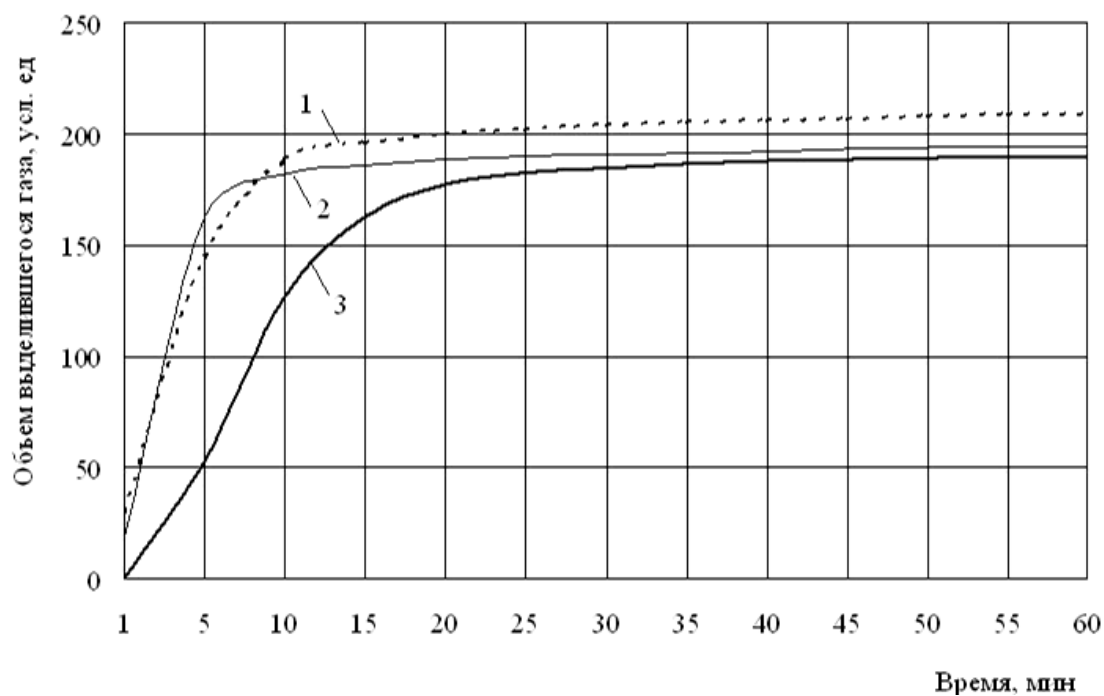


Рисунок 8 – Влияние пластификатора на процесс выделения газа: 1 – базовый (без добавок); 2 – с добавкой С-3; 3 – с добавкой ЛСТ

Данные рисунка 8 показывают, что суммарный объем газа несущественно зависит от вида пластификатора, используемого для модификации состава шликера. Количество газа, выделившегося при разложении H_2O_2 к определенному моменту времени, выражается экспоненциальной зависимостью:

$$V = V_{\max} \cdot (1 - \exp^{-b\tau}), \quad (6)$$

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

τ – время, мин;

b – параметр процесса, зависящий от вида пластификатора (таблица 6).

Таблица 6 – Значения параметров

Характеристика раствора	Параметры	
	$V_{\max}$	b
Базовый:	205,8	0,227
-с добавлением С-3	192,1	0,281
-с добавлением ЛСТ	189	0,104

Влияние комплексных катализаторов показано на рисунках 9 и 10.

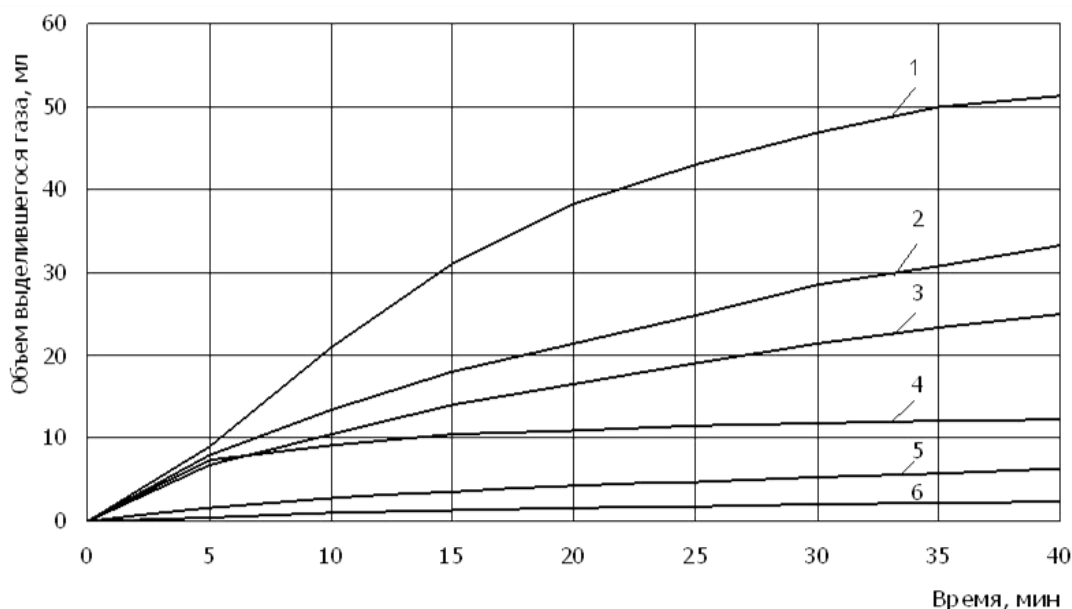


Рисунок 9 – Кривая выделения газа при разложении 3%-го раствора H_2O_2 (5 мл) в присутствии катализатора: 1 – С (0,83 %) + K_2MnO_4 (0,005 %); 2 – Na_2SiO_3 (4,6 %) + С (0,85 %); 3 – С (1,7 %); 4 – K_2MnO_4 (0,01 %); 5 – Na_2SiO_3 (4,6 %) + K_2MnO_4 (0,005 %); 6 – Na_2SiO_3 (9,2 %)

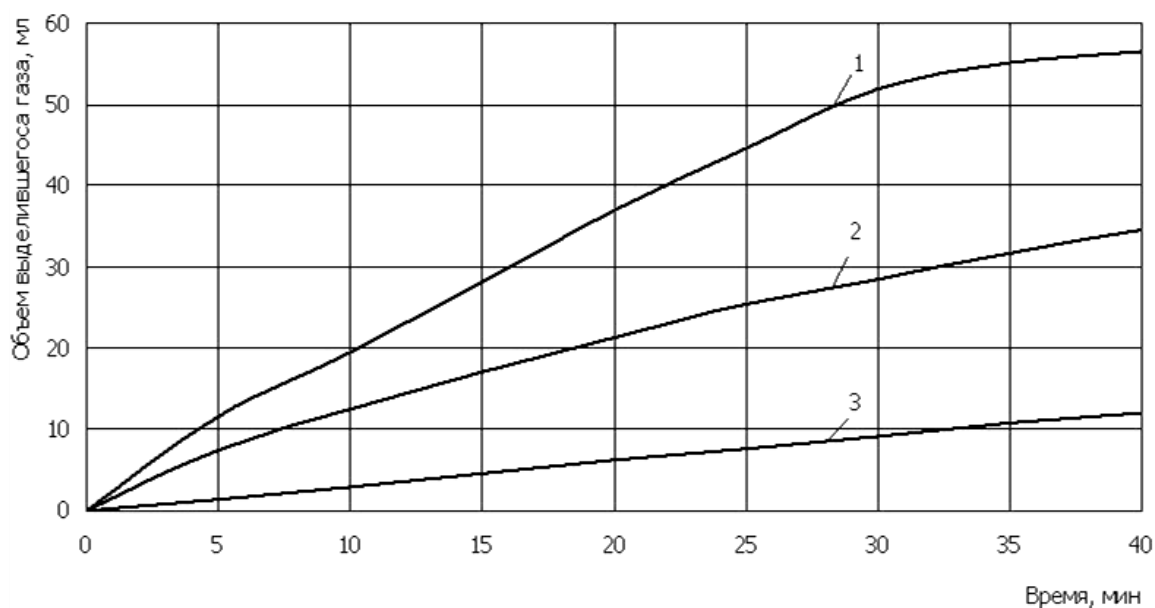


Рисунок 10 – Кривая выделения газа при разложении 3%-го раствора H_2O_2 (5 мл) в присутствии катализатора: 1 – Na_2CO_3 (0,85 %) + K_2MnO_4 (0,005 %); 2 – Na_2CO_3 (0,85 %) + C (0,85 %); 3 – Na_2CO_3 (1,7 %)

Анализ результатов позволил сформулировать рекомендации для разработки составов шликерных масс в технологии газокерамики на основе природных силицитов:

- газообразователи на основе H_2O_2 оптимально удовлетворяют требованиям, предъявляемым к добавкам данного функционального типа по совокупности технологических и экономических показателей;

- в ряду натрийсодержащих солей добавка Na_2CO_3 характеризуется максимальным каталитическим эффектом на процесс образования газа, выделяемого при разложении перекиси водорода;

- добавка молотого угля (C) является эффективным катализатором, особенно в смеси с Na_2CO_3 ;

- в процессе обжига керамики порошкообразный уголь будет формировать дополнительное позитивное воздействие на процессы формирования структуры, выступая в качестве многофункциональной корректирующей добавки выгорающего и теплогенерирующего типа.

Совместное влияние катализаторов на процесс газообразования изучали с использованием методов математического планирования эксперимента. После

анализа возможных вариантов для постановки опытов был выбран симплекс-решетчатый план, позволяющий исследовать одновременное влияние трех рецептурных факторов (% от массы) [11, 64]:

1 – гомогенный катализатор процесса выделения газа: $\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2 - 0 \dots 1,67$ (состав № 1) или $\text{Na}_2\text{CO}_3 - 0 \dots 9,2$ (состав № 2);

2 – гетерогенный катализатор (технический углерод) – $0 \dots 1,67$;

3 – постоянная добавка (K_2MnO_4) – $0 \dots 0,01$.

Использование в качестве второго варианта добавки $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ обосновывается наличием у жидкого стекла вяжущих свойств, которые, как предполагалось, смогут оказать конструктивное влияние на последующий процесс отвердевания ячеистого сырца.

Рецептура составов в кодовом и натуральном выражениях, а также показатели процесса газовыделения приведены в таблицах 7...10.

Таблица 7 – Матрица планирования и результаты эксперимента (состав № 1)

Вид матрицы						Объем выделившегося газа V, мл		
кодовый			натуральный					
A	B	C	Содержание добавки, %			Время процесса, мин		
			Na ₂ SiO ₃	Уголь	K ₂ MnO ₄	5	20	35
1	0	0	9,24	0	0	0,5	1,6	2,2
0	1	0	0	1,67	0	6,8	16,5	23,4
0	0	1	0	0	0,01	7,4	11	12,1
0,5	0,5	0	4,62	0,83	0	8	21,5	30,8
0,5	0	0,5	4,62	0	0,005	1,6	4,3	5,8
0	0,5	0,5	0	0,83	0,005	9	38,3	50

Уравнения регрессии приведены в таблице 8, а графики зависимостей, построенные с использованием этих уравнений, показаны на рисунке 11.

Таблица 8 – Уравнения регрессии для катализатора Na_2SiO_3

Время процесса, мин	Вид уравнения	Обозначение рисунка
5	$V = 0,5 \cdot A + 6,8 \cdot B + 7,4 \cdot C + 17,4 \cdot A \cdot B - 9,4 \cdot A \cdot C + 7,6 \cdot B \cdot C$	11, А
20	$V = 1,6 \cdot A + 16,5 \cdot B + 11 \cdot C + 49,8 \cdot A \cdot B - 8 \cdot A \cdot C + 98,2 \cdot B \cdot C$	11, Б
30	$V = 2,2 \cdot A + 23,4 \cdot B + 12,1 \cdot C + 72 \cdot A \cdot B - 5,4 \cdot A \cdot C + 129 \cdot B \cdot C$	11, В

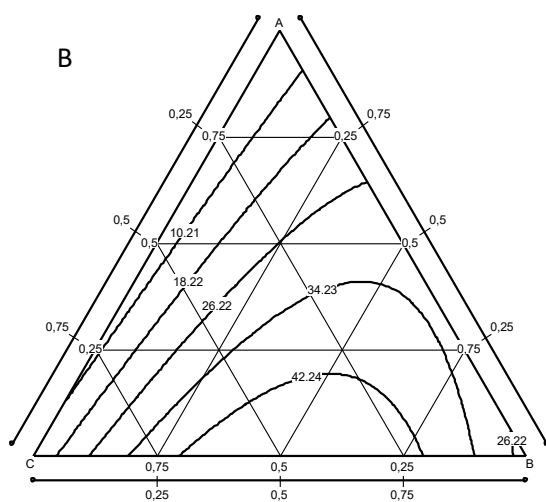
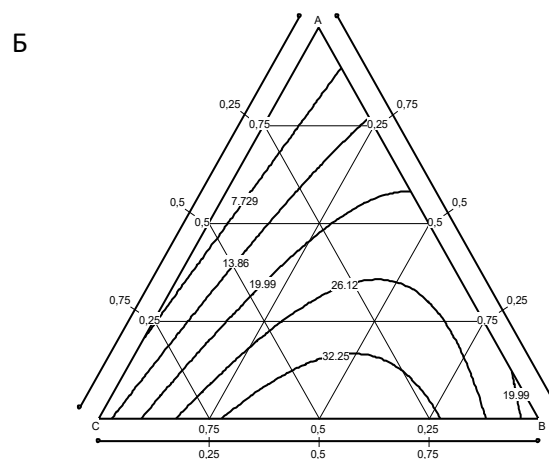
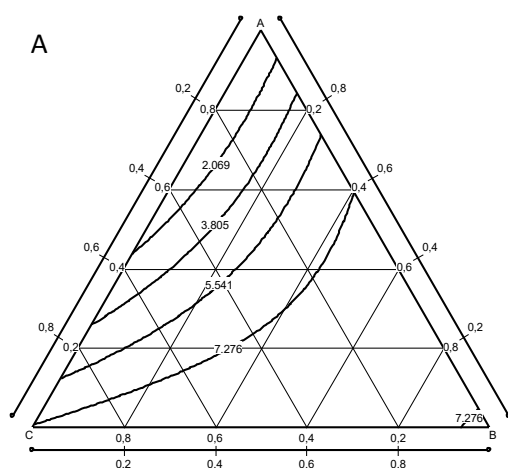


Рисунок 11 – Влияние компонентов состава на объем выделяемого газа

Полученные зависимости указывают на преобладающее влияние порошкообразного угля на количество водорода, выделяемого из смеси. На временном промежутке 20...35 минут это влияние заметно усиливается добавкой K_2MnO_4 .

Оптимальными диапазонами содержания компонентов (%) в исследованной области экспериментального пространства являются:

- для жидкого стекла: $1 \leq \text{Na}_2\text{SiO}_3(A) \leq 2$;
- для технического углерода: $0,51 \leq C(B) \leq 0,67$;
- перманганата калия: $0,004 \leq \text{K}_2\text{MnO}_4(C) \leq 0,005$.

Таблица 9 – Матрица планирования и результаты эксперимента (состав № 2)

Вид матрицы						Объем выделившегося газа, мл		
кодовый			натуральный					
А	В	С	Содержание добавки, %			Время процесса, мин		
			Na ₂ CO ₃	Уголь	K ₂ MnO ₄	5	20	35
1	0	0	1,67	0	0	1,3	6,2	10,8
0	1	0	0	1,67	0	6,8	16,5	23,4
0	0	1	0	0	0,01	7,4	11	12,1
0,5	0,5	0	0,83	0,83	0	7,4	21,3	31,7
0,5	0	0,5	0,83	0	0,005	11,5	37	55,1
0	0,5	0,5	0	0,83	0,005	9	38,3	50

Уравнения регрессии приведены в таблице 10, а графики зависимостей, построенные с использованием этих уравнений, показаны на рисунке 12.

Таблица 10 – Уравнения регрессии (катализатор Na_2CO_3)

Время	Вид уравнения	Обозначение рисунка
5	$V = 1,3 \cdot A + 6,8 \cdot B + 7,4 \cdot C + 13,4 \cdot A \cdot B + 28,6 \cdot A \cdot C + 7,6 \cdot B \cdot C$	12, А
20	$V = 6,2 \cdot A + 16,5 \cdot B + 11 \cdot C + 39,8 \cdot A \cdot B + 113,6 \cdot A \cdot C + 98,2 \cdot B \cdot C$	12, Б
35	$V = 10,8 \cdot A + 23,4 \cdot B + 12,1 \cdot C + 58,4 \cdot A \cdot B + 174,6 \cdot A \cdot C + 129 \cdot B \cdot C$	12, В

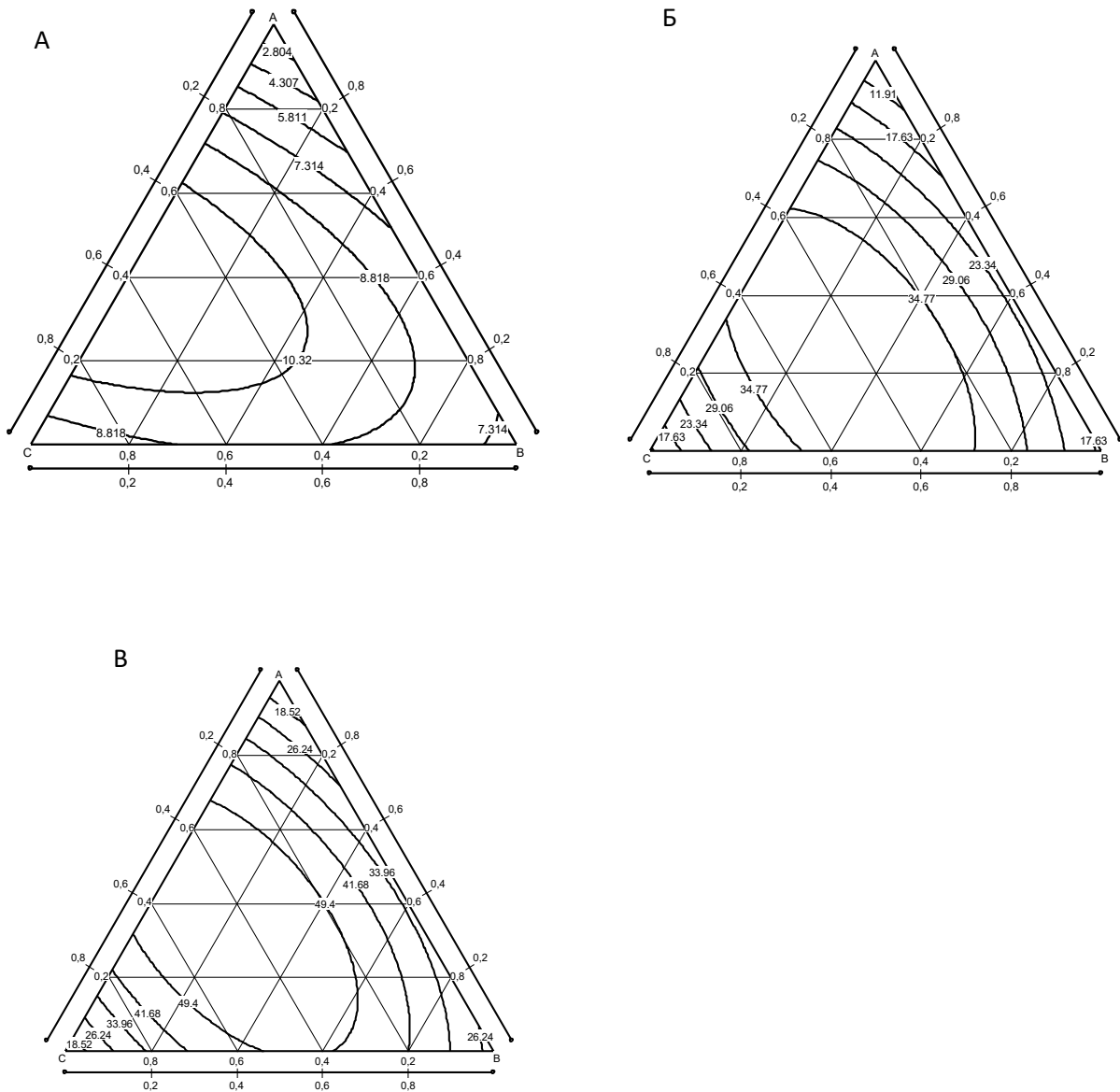


Рисунок 12 – Влияние компонентов состава на объем выделяемого газа

Сравнение графических зависимостей указывает на существенное влияние анионов кислотных остатков в составе натрийсодержащих солей на объем выделяемого газа: замена Na_2SiO_3 на Na_2CO_3 сопровождается ростом параметра на 15...40 %.

Для соды оптимальными диапазонами содержания компонентов (%) газообразующей смеси являются:

- для кальцинированной соды: $0,17 \leq \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{A}) \leq 1,0$;
- для технического углерода: $0,15 \leq \text{C}(\text{B}) \leq 1,0$;
- перманганата калия: $0,002 \leq \text{K}_2\text{MnO}_4(\text{C}) \leq 0,007$.

Полученные данные свидетельствуют об эффекте повышения вспучивания опочного шликера при использовании кальцинированной соды вместо жидкого стекла в качестве добавки-активизатора процесса разложения H_2O_2 .

Таким образом, использование жидкого стекла в качестве добавки, обладающей многоплановым позитивным эффектом (катализатор и фиксатор структуры сырца) не целесообразно.

3.2 Исследование процессов формирования реотехнологических свойств шликерных масс

Реотехнологические свойства керамического шликера существенно влияют на качество ячеистой структуры газокерамики, а также степень использования газообразователя. Соответствие величины подъемной силы пузырьков газа и вязкого сопротивления их всплытию со стороны ограниченно подвижной силицитовой массы является условием создания оптимальной макроструктуры сырца [65...67].

Вязкость шликера регулируется двумя способами – изменением расхода воды или введением водоредуцирующих добавок. Применение первого способа сопряжено с ухудшением сушильных и обжиговых свойств керамики. В этой связи химическое модифицирование сырьевого состава с помощью разжижающих и пластифицирующих добавок является предпочтительным решением [68].

Пластифицирующий эффект от введения добавок определяли с использованием модернизированного вискозиметра Суттарда, представляющего собой стальной цилиндр с внутренним диаметром 25 и высотой 50 мм. Шликер для испытаний изготавливали путем добавления порошка природного силицита (опоки) в водный раствор, содержащий испытуемую добавку, и последующего перемешивания смеси в течение 5...7 минут до однородного состояния.

В качестве разжижающих веществ были отобраны соли натрия, калия и лития, которые активируют механизм понижения вязкости, основанный на

процессах ионного обмена, а также на изменении электрокинетического потенциала частиц твердой фазы. Часть из указанных солей была отобрана на предыдущем этапе исследования процессов газообразования.

На рисунке 13 приведены экспериментальные зависимости показателя подвижности опочного шликера от вида и количества вводимой натрийсодержащей добавки (при $V/T = \text{const}$).

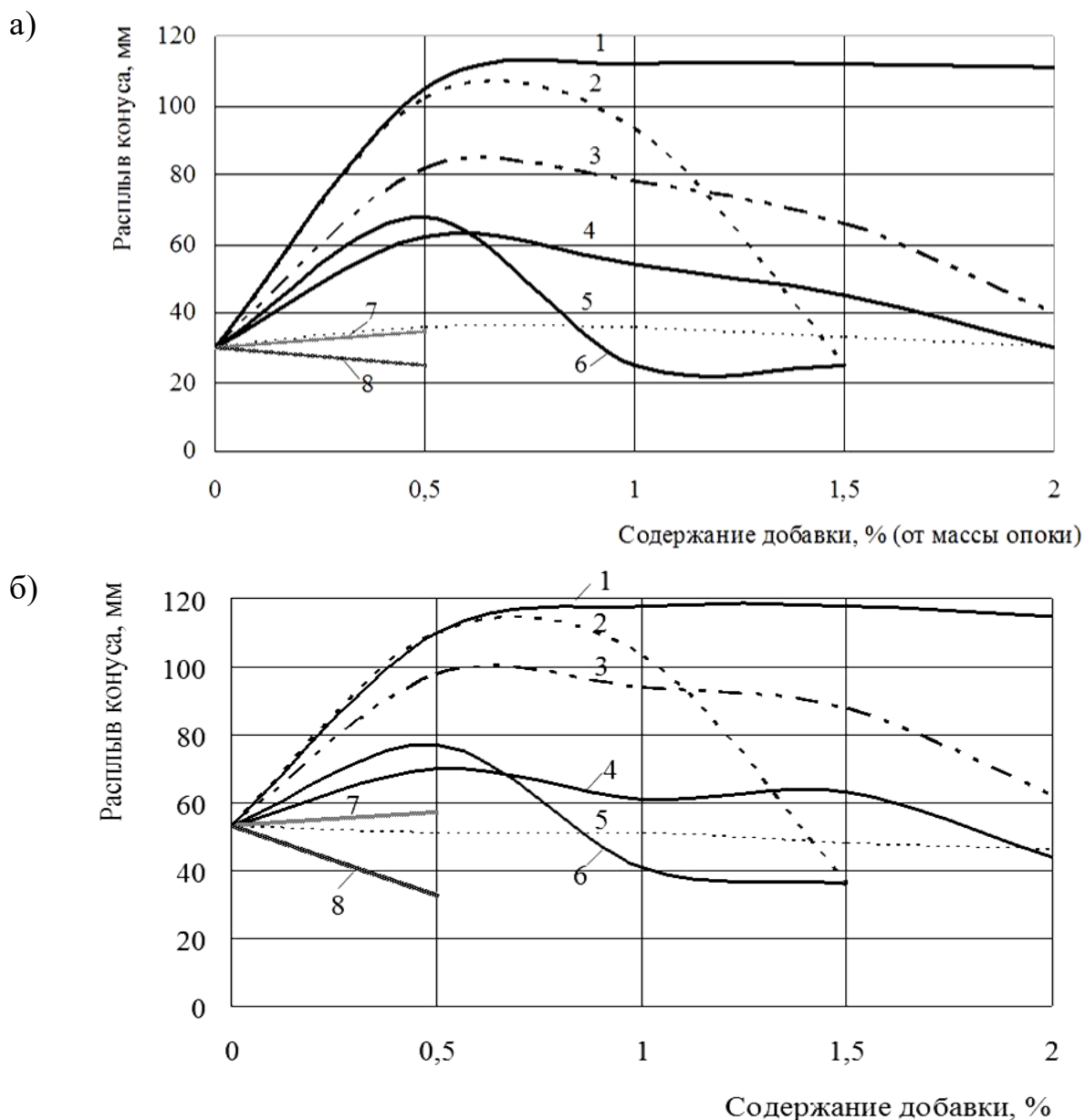


Рисунок 13 – Влияние натрийсодержащей добавки на подвижность шликера: а) первоначальный распływ; б) после механического воздействия (пять ударов встряхивающего столика): 1 – $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; 2 – NaOH ; 3 – Na_2SiO_3 ; 4 – Na_2CO_3 ; 5 – NaF ; 6 – $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$; 7 – $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$; 8 – NaCl

Из рисунка 13 следует, что увеличение содержания добавок $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, NaOH , Na_2SiO_3 , Na_2CO_3 и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ до 1 % значительно повышает подвижность водной суспензии опоки. Механизм процесса разжижения реализуется за счет дефлокуляции опочных мицелл путем обмена двухвалентных катионов их сольватного слоя (Ca^{2+} , Mg^{2+}) на одновалентные (Na^+), сопровождающейся увеличением электрокинетического потенциала и высвобождением связанной воды.

Определяющим образом на достигаемый эффект влияет анионная часть электролита, которая, связывая двухвалентные катионы в малорастворимые соли, формирует основную движущую силу процесса [20, 69]. На этот фактор указывает отсутствие разжижающего эффекта при добавлении хлорида натрия.

После прохождения диапазона оптимального содержания (0,5...1,0 %) дальнейшее увеличение содержания добавок ведет к увеличению вязкости суспензий. Очевидно, что действие механизма разжижения ограничено содержанием в опоке примесей, способных гидратироваться с образованием специфических многозарядных катионов. После выведения большинства способных к обмену двухвалентных катионов дальнейшее увеличение концентрации ионов Na^+ приводит возрастанию вязкости шликера за счет понижения ξ -потенциала и сближения частиц (нисходящая ветвь графиков на рисунке 13). Зависимость толщины диффузного слоя от концентрации электролита в растворе можно выразить уравнением Дебая-Хюккеля, полученным в теории сильных электролитов:

$$\lambda = \sqrt{\frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot R \cdot T}{2 \cdot F^2 \cdot I}}, \quad (7)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость жидкой фазы, Ф/м;

ε_0 – универсальная электрическая постоянная, Ф/м;

F – число Фарадея, Кл/моль;

I – ионная сила раствора, определяемая по формуле Льюиса:

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum_{i=1}^n C_i \cdot z_i^2, \quad (8)$$

где C_i – молярная концентрация ионов, моль/л;

z_i – заряды ионов.

Из уравнения (7) следует, что толщина диффузного слоя на частицах опоки обратно пропорциональна квадратному корню из концентрации добавки разжижителя. Эта зависимость справедлива для случая неспецифической адсорбции введенных в систему ионов, что предполагает преобладание электростатических взаимодействий (теория Гуи-Чепмена).

В большинстве технологических процессов зависимость ξ -потенциала от концентрации электролитов определяется более сложным процессом, включающим специфическую адсорбцию ионов. На это указывают экспериментальные данные, полученные в ходе исследования влияния вида катиона разжижителя на пластификацию опочной суспензии (рисунок 14).

Согласно полученным данным применительно к опочным суспензиям усиление разжижающего эффекта при использовании добавок с одновалентными ионами согласуется с рядом, учитывающим размеры их гидратной оболочки: Li_2^+ (0,340 нм); Na^+ (0,240 нм); K^+ (0,170 нм). Катионы, имеющие минимальный размер в гидратированном состоянии (K^+), способны к повышенной концентрации в слое Штерна. В свою очередь более плотное экранирование потенциалопределяющих ионов на поверхности опоки снижает величину электрокинетического потенциала твердых частиц, ширину диффузионной части и подвижность системы.

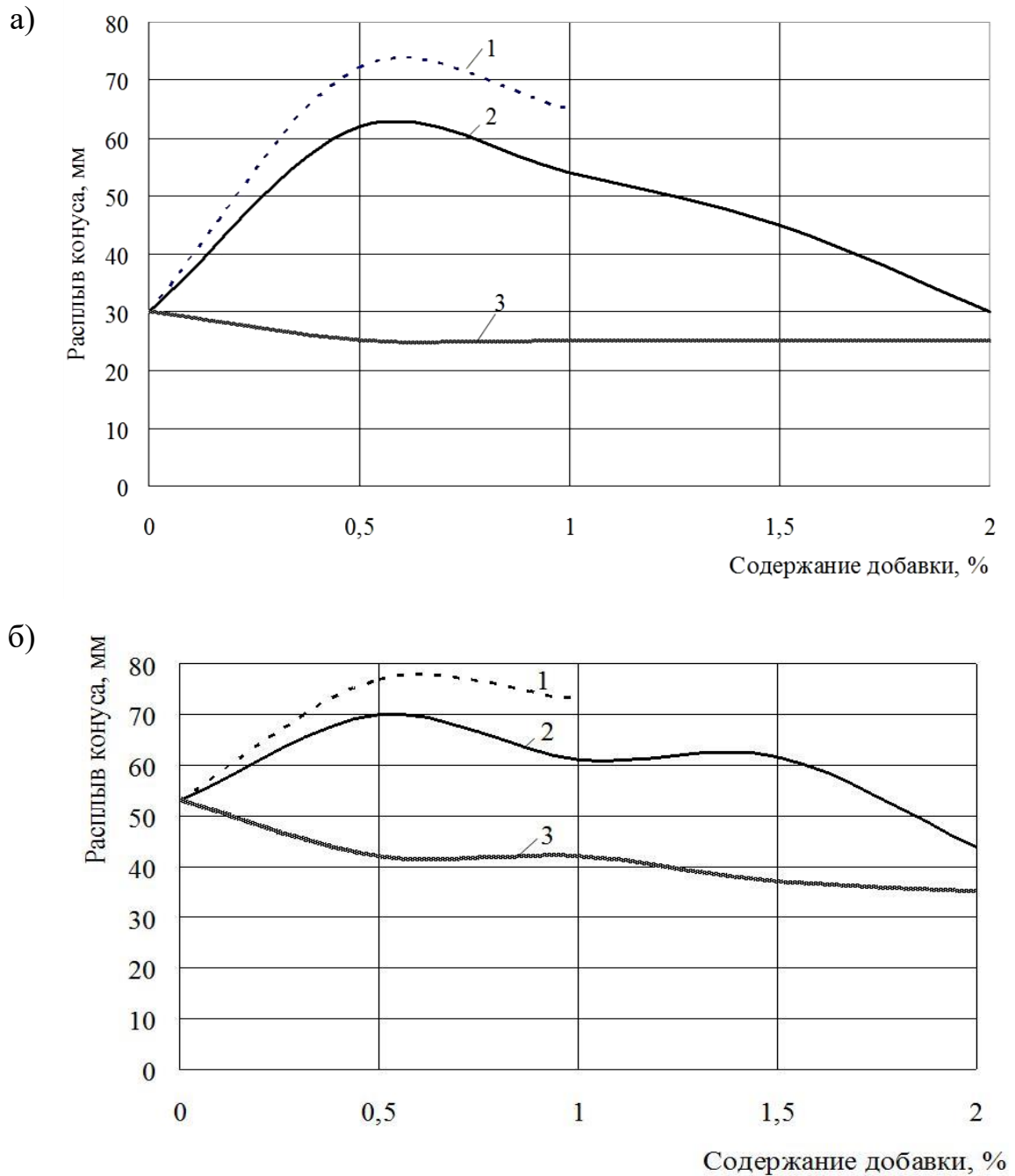


Рисунок 14 – Влияние вида катиона добавки на подвижность шликера: а) первоначальный расплав; б) после механического воздействия (пять ударов встряхивающего столика): 1 – Li_2CO_3 ; 2 – Na_2CO_3 ; 3 – K_2CO_3

Эффективность использования добавок оценивалась по изменению водотвердого отношения непластифицированных $\left(\frac{B}{T}\right)_\sigma$ и пластифицированных $\left(\frac{B}{T}\right)_{пл}$ шликеров, имеющих одинаковую подвижность. Количественное сравнение проводили по величинам [70]:

- водоредуцирующего эффекта

$$B_{\text{эф}} = \frac{\left(\frac{B}{T}\right)_{\delta}}{\left(\frac{B}{T}\right)_{nl}}, \quad (9)$$

- уменьшения водопотребности

$$\Delta B_{\text{эф}} = \frac{\left(\frac{B}{T}\right)_{\delta} - \left(\frac{B}{T}\right)_{nl}}{\left(\frac{B}{T}\right)_{\delta}} \cdot 100. \quad (10)$$

Результаты расчетов показателей реологической эффективности натрийсодержащих добавок в суспензиях опоки представлены в таблице 11.

Таблица 11 – Показатели эффективности добавок в суспензиях опоки

Химический состав	$\left(\frac{B}{T}\right)_{\delta} / \left(\frac{B}{T}\right)_{nl}$	$\Delta B_{\text{эф}}, \%$	Химический состав	$\left(\frac{B}{T}\right)_{\delta} / \left(\frac{B}{T}\right)_{nl}$	$\Delta B_{\text{эф}}, \%$
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	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			

Согласно табличным данным исследованные вещества по показателю эффективности располагаются в следующей 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 %).

Влияние разжижителей на сегментацию и агрегатирование силицитовых частиц в шликере

Для оценки влияния разжижителей на изменение фракционного состава силицитовых частиц в водной среде использовали метод седиментационного анализа. Опочные суспензии относятся к микрогетерогенным кинетически неустойчивым системам со средней или грубой дисперсностью. В исследованиях суспензии минеральных частиц с радиусом до 5 мкм рассматривали как переходную систему, к которой применим механизм агрегативной и седиментационной устойчивости, разработанный для коллоидов [68, 71]. В

качестве разжижающих добавок использовали пирофосфат натрия ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) и соду (Na_2CO_3).

Результаты экспериментов для пирофосфата натрия приведены на рисунках 15 и 16, а для соды – на рисунках 17 и 18.

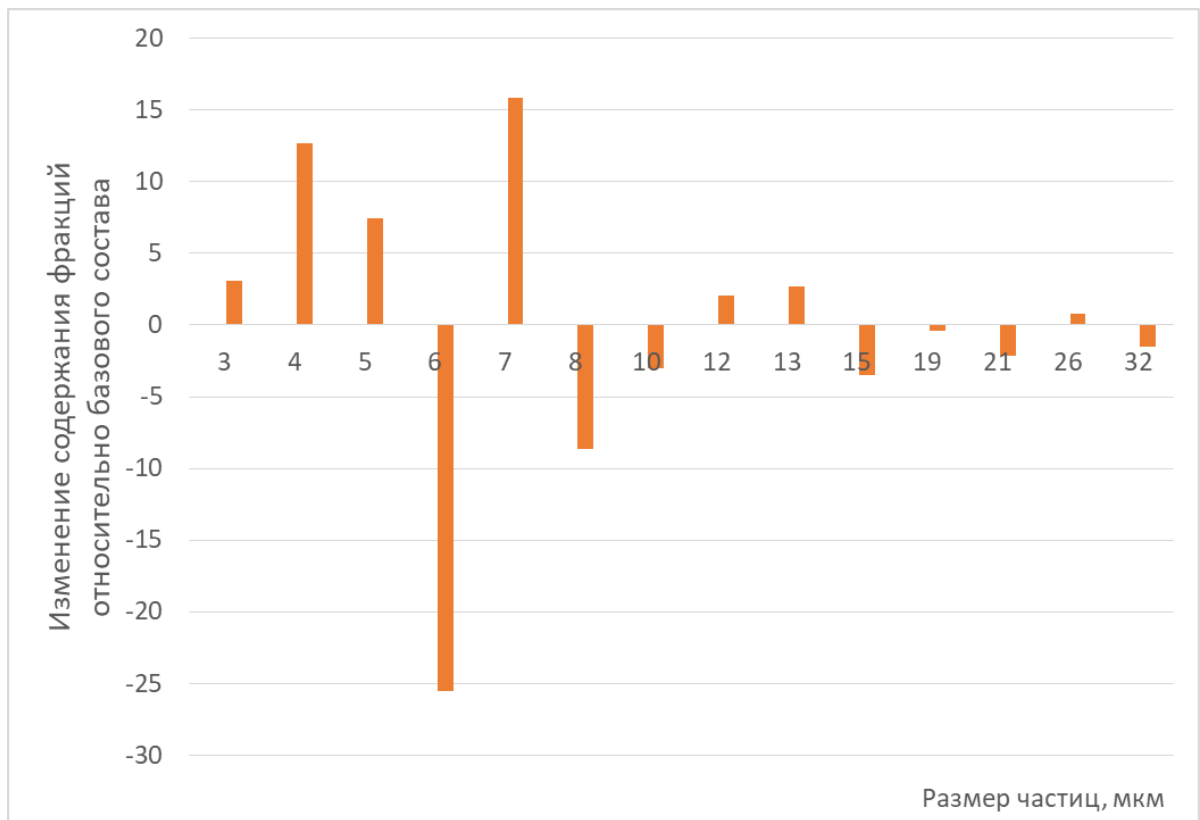
а)



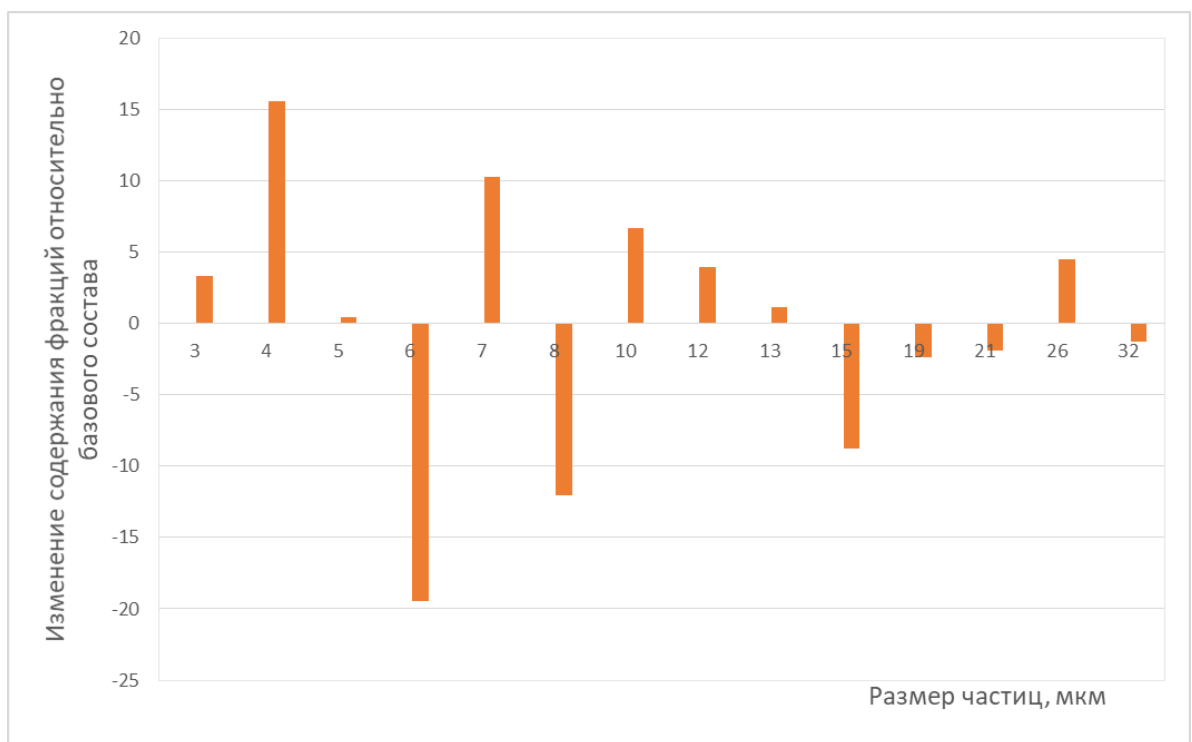
б)



в)



г)



д)

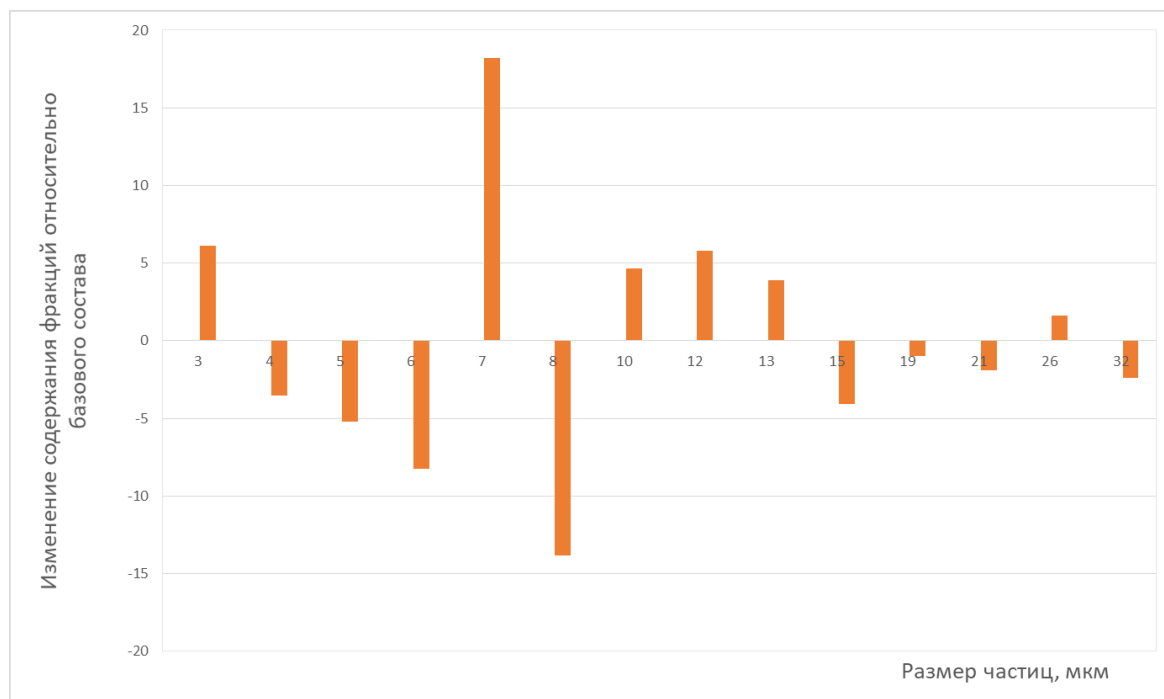
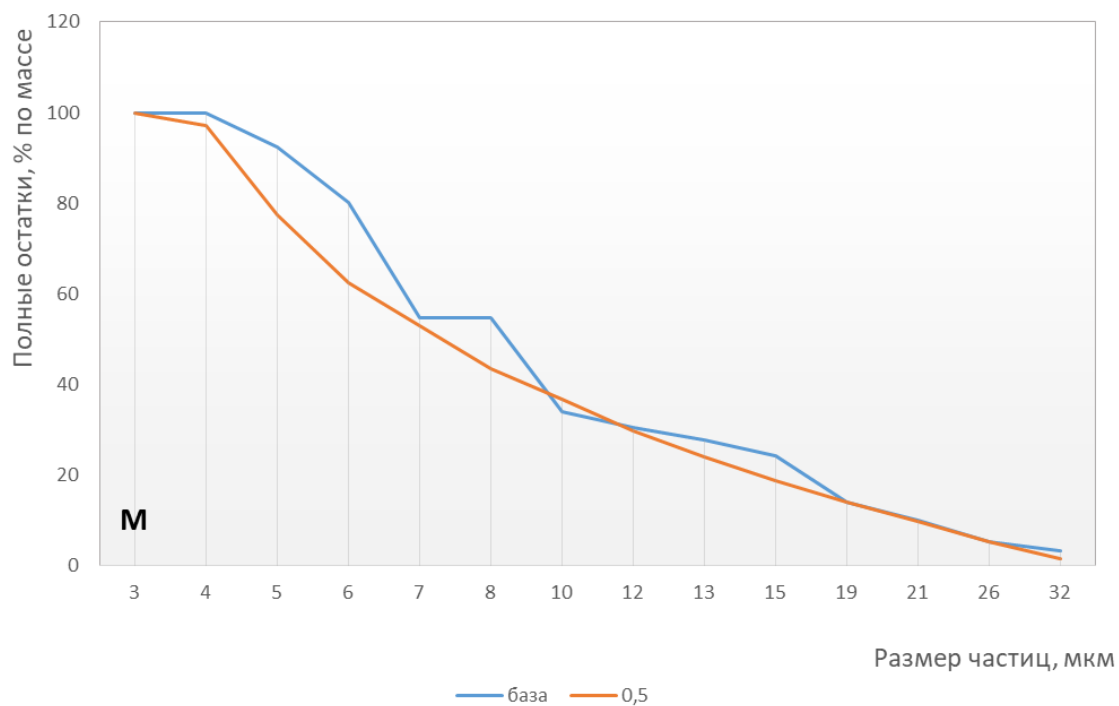
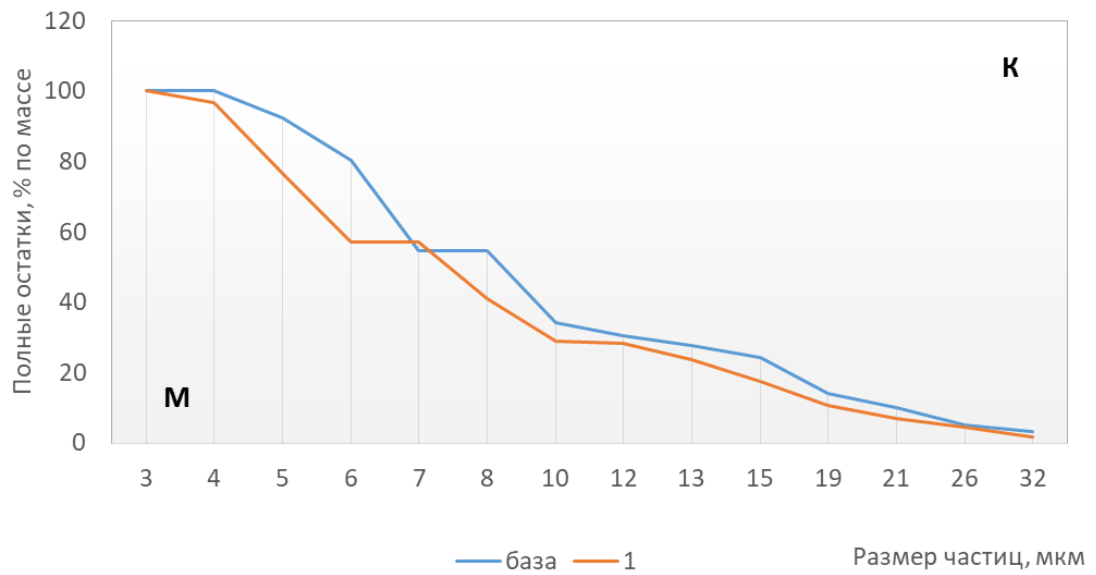


Рисунок 15 – Дифференциальная гистограмма распределения размеров частиц в суспензии опоки с добавкой $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (% по массе): а) 0,5 %; б) 1,0 %; в) 2 %; г) 5 %; д) 10 %

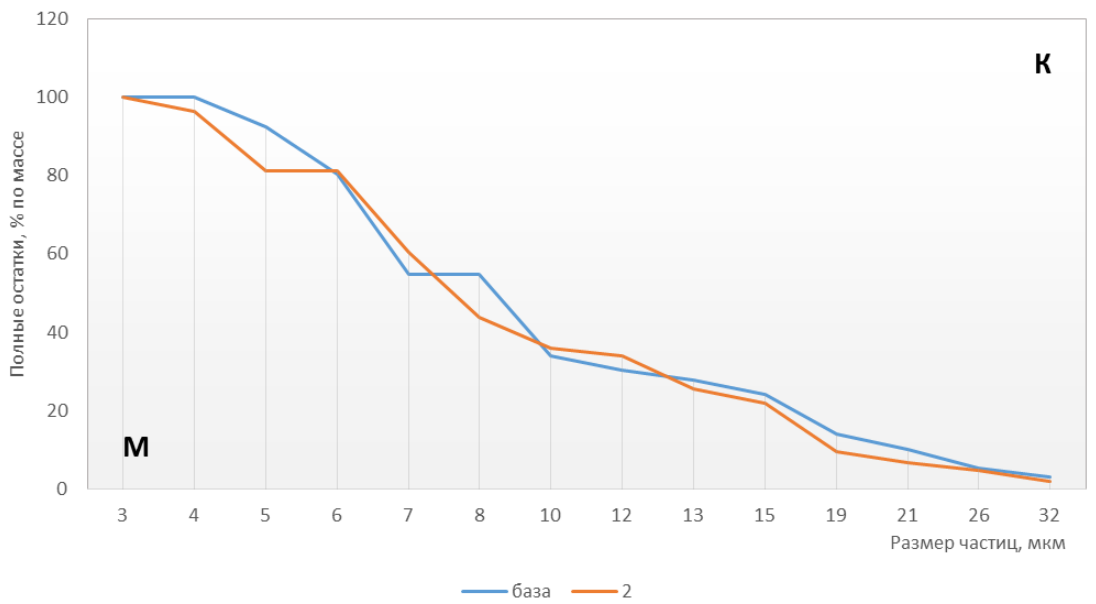
а)



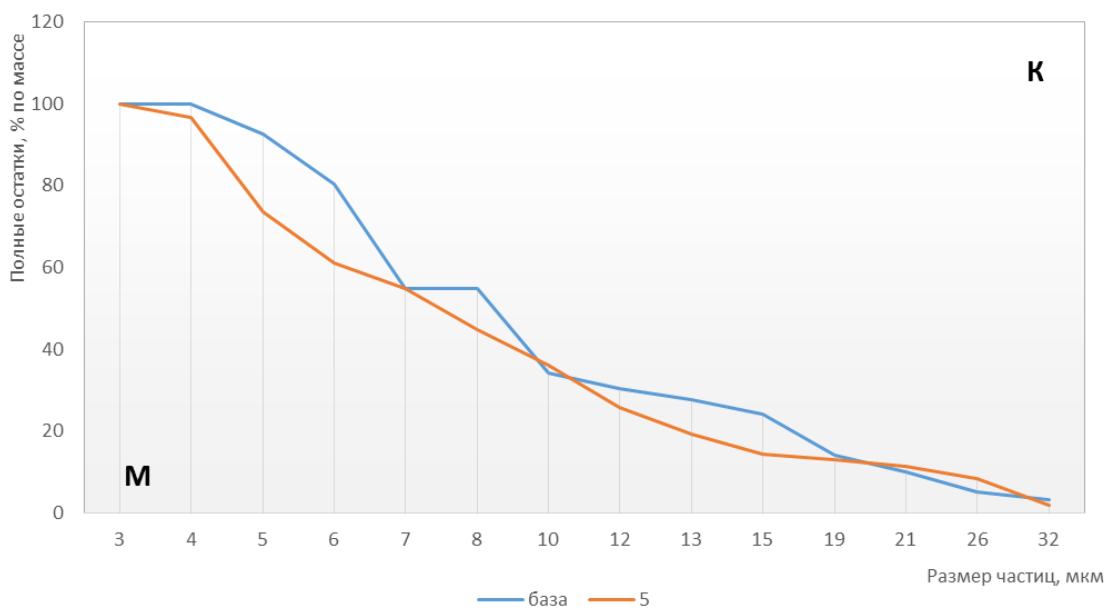
б)



в)



г)



д)

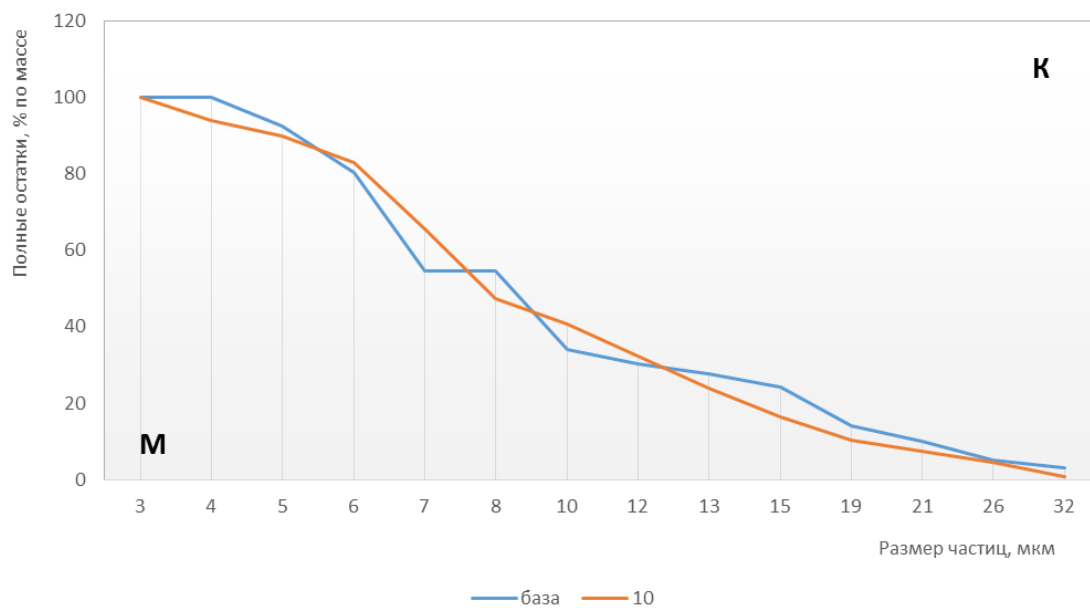
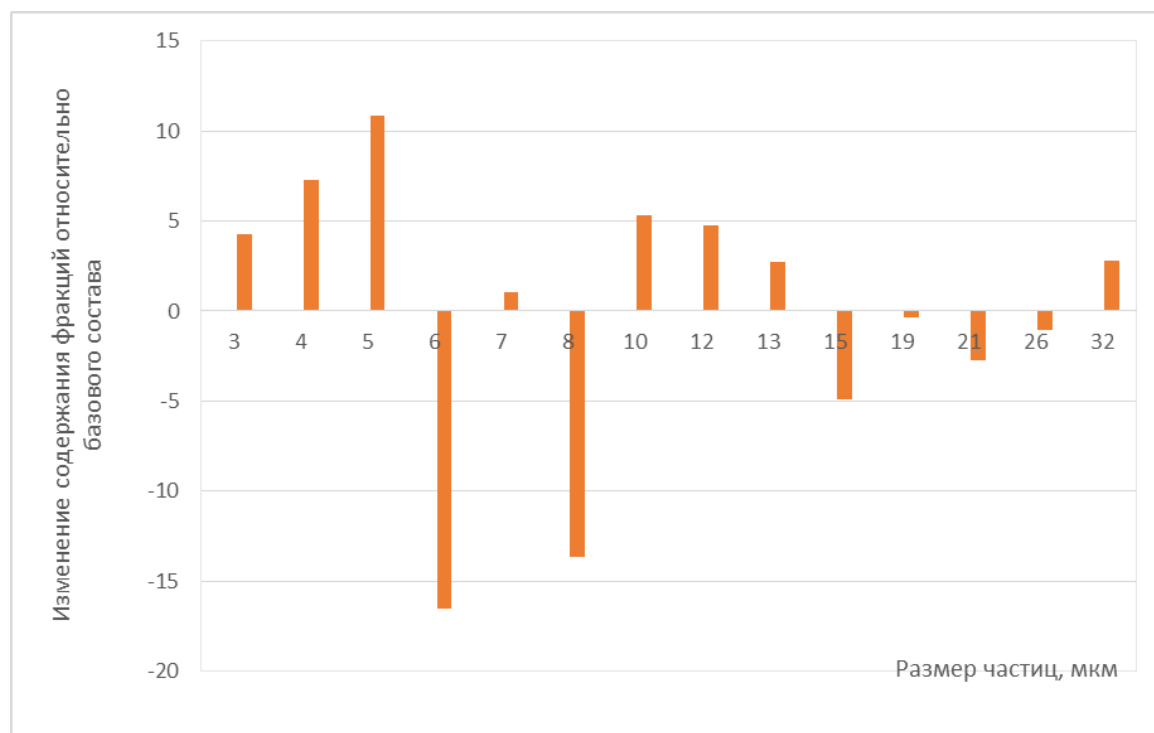
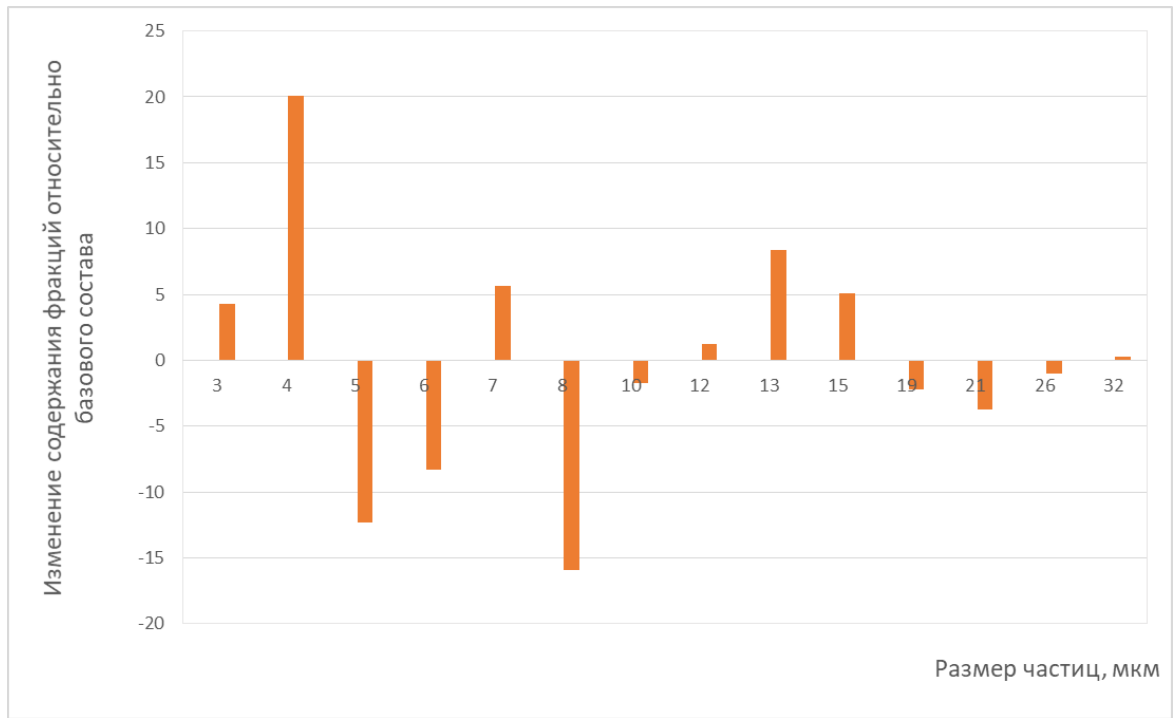


Рисунок 16 – Полные остатки частиц опоки различных фракций в суспензии, содержащей $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (% по массе): а) 0,5 %; б) 1,0 %; в) 2 %; г) 5 %; д) 10 %

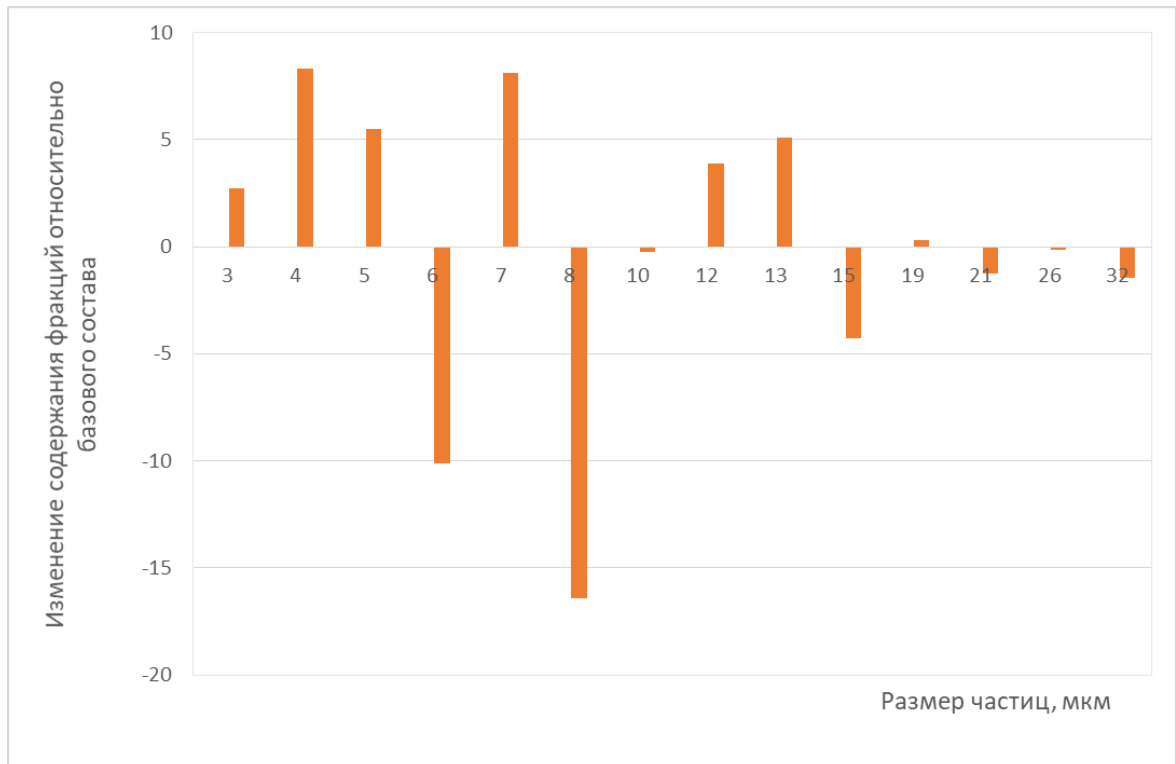
а)



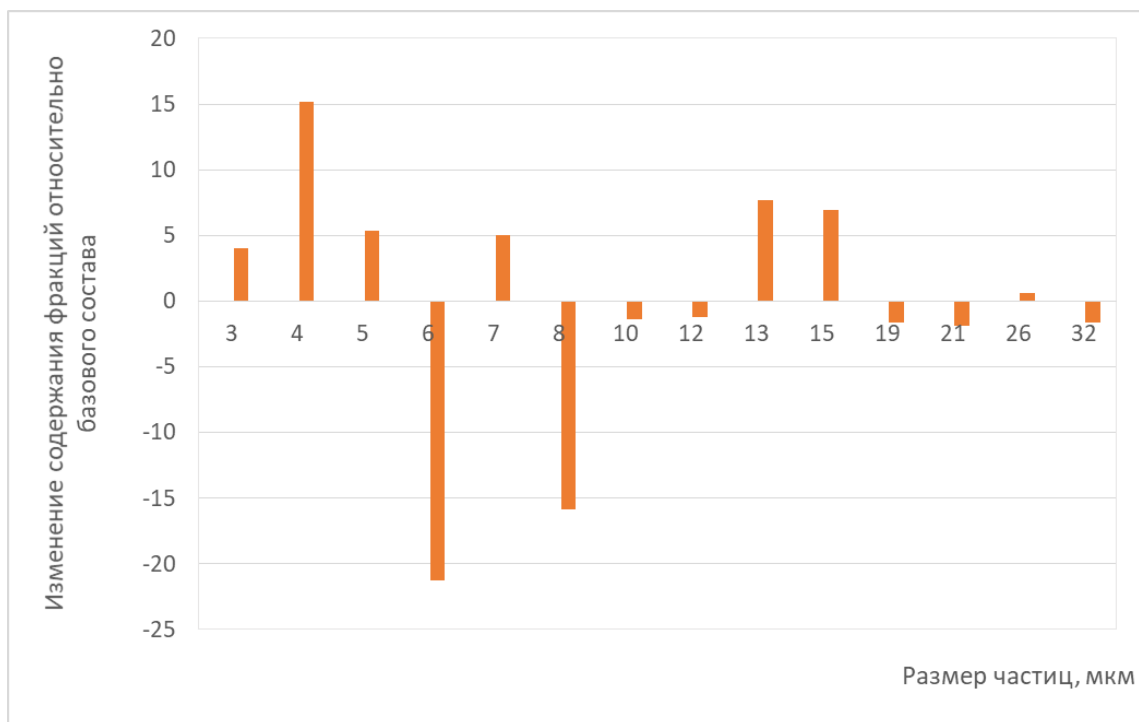
б)



в)



г)

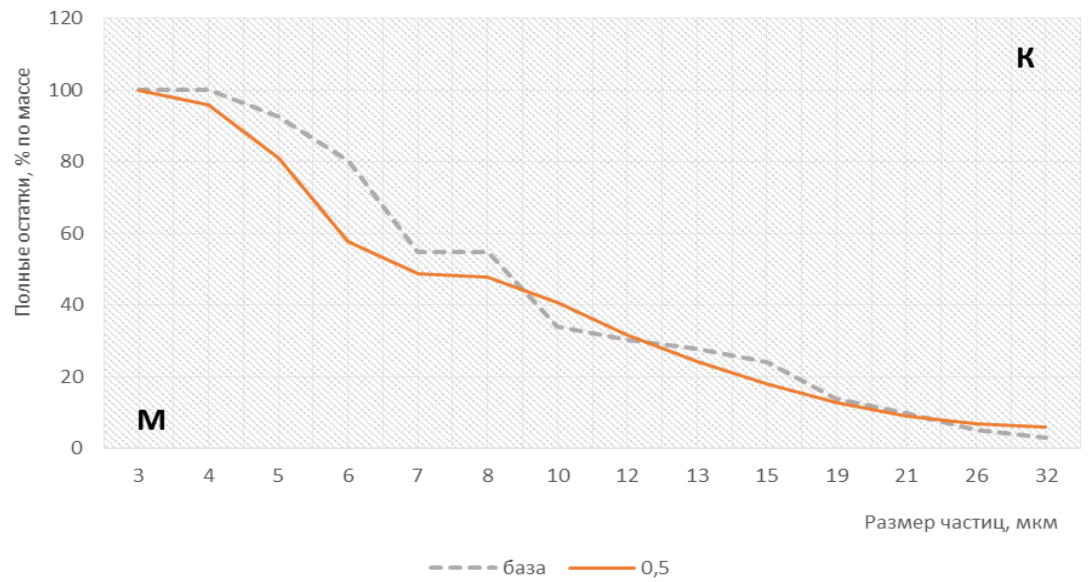


д)

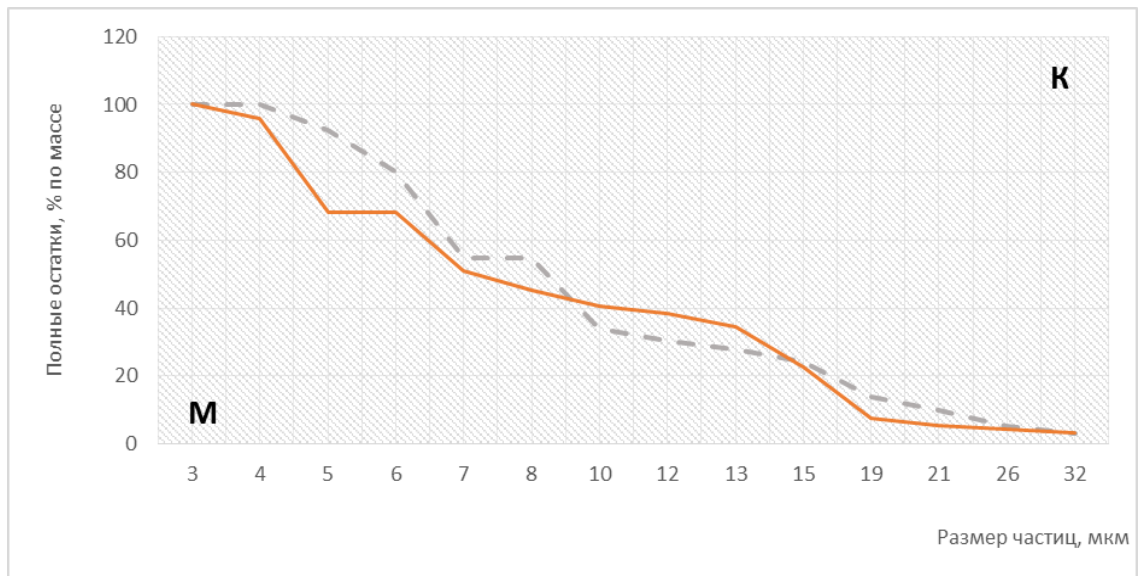


Рисунок 17 – Дифференциальная гистограмма распределения частиц в суспензии с добавкой Na_2CO_3 (% от массы): а) 0,5 %; б) 1,0 %; в) 2 %; г) 5 %; д) 10 %

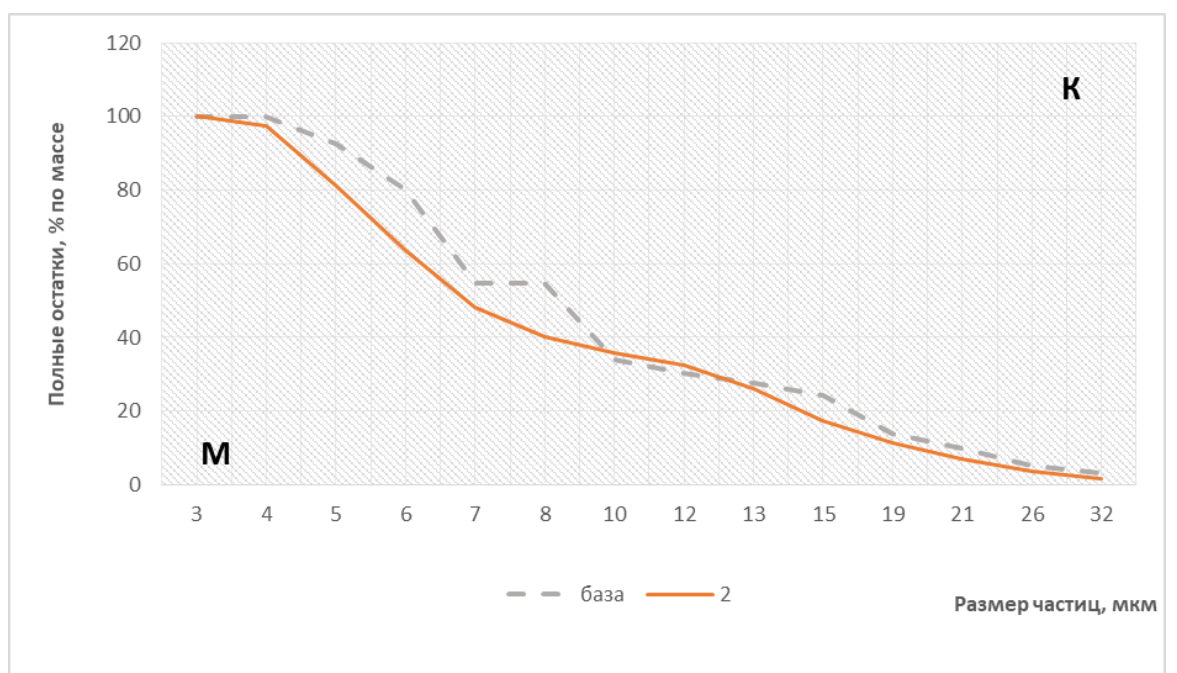
а)



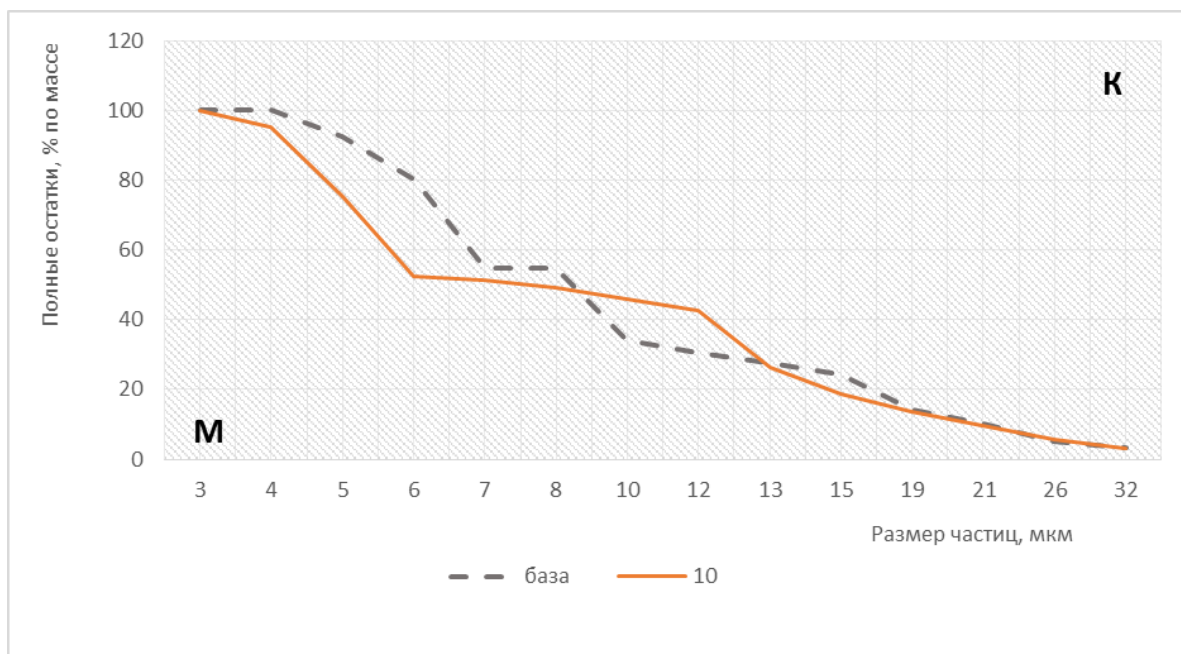
б)



в)



г)



д)

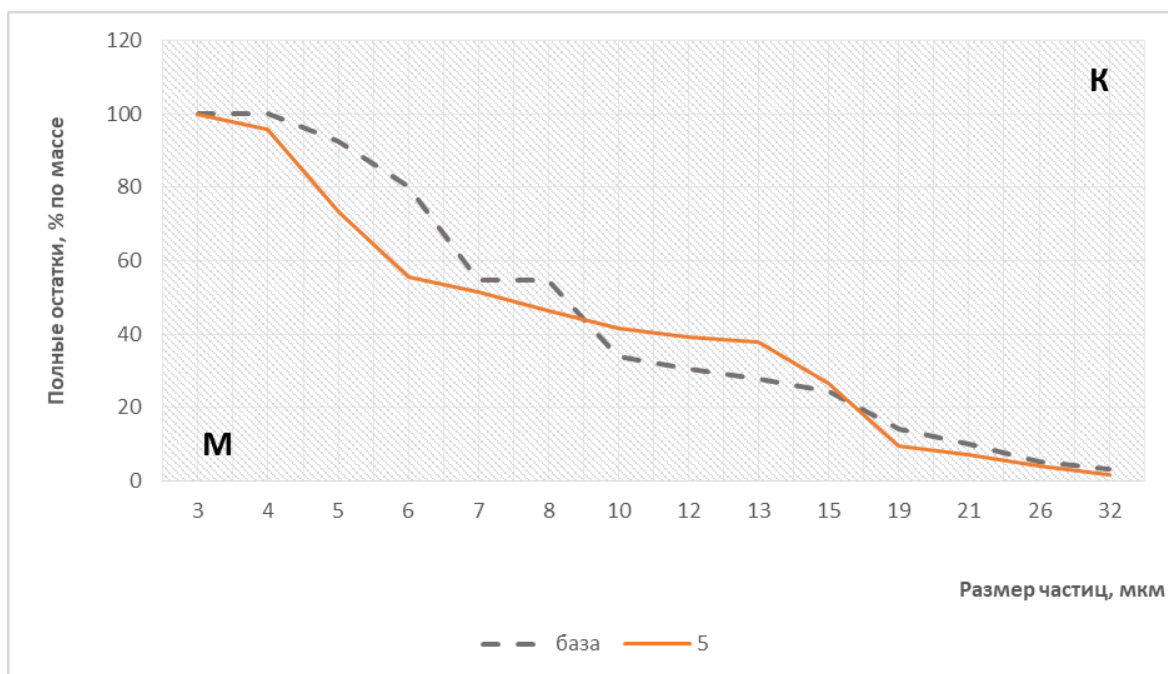


Рисунок 18 – Полные остатки частиц опки различных фракций в суспензии, содержащей Na_2CO_3 (% от массы): а) 0,5 %; б) 1,0 %; в) 2 %; г) 5 %; д) 10 %

С целью более детального анализа полученных данных были рассчитаны коэффициенты крупности (K) для рассматриваемых минеральных дисперсных систем. Величину K определяли по зависимости:

$$K = \frac{A_{(max-1)} + \dots + A_{(min-1)}}{100}, \quad (11)$$

где A_i – полные остатки навесок, %:

$$A_i = a_{26} + \dots + a_4, \quad (12)$$

где a_i – частные остатки навесок, %:

$$a_i = \frac{m_i}{m_{\text{общ}}} \cdot 100, \quad (13)$$

где m_i – масса навески i -й фракции, мг;

$m_{\text{общ}}$ – общая масса навески за весь период проведения эксперимента, мг.

Результаты вычислений приведены в виде диаграмм на рисунке 19. За базовый состав принята суспензия, не содержащая добавки разжижителя.

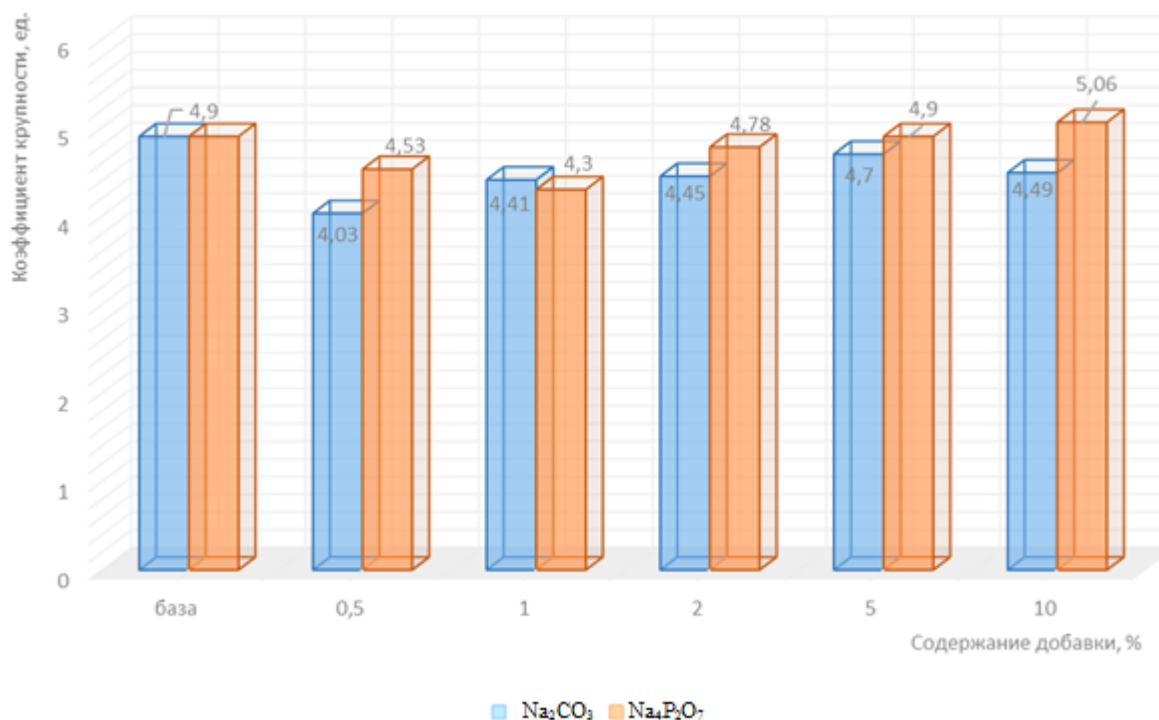


Рисунок 19 – Коэффициент крупности опочных суспензий

При анализе полученных зависимостей принимали во внимание возможность возникновения двойного электрического слоя на частицах SiO_2 . Это связано с процессом гидратации поверхности кристаллов с образованием кремниевой кислоты, которая ионизируется по схеме:



Ионы HSiO_3^- , «родственные» SiO_2 , избирательно адсорбируются на поверхности SiO_2 , придавая ей отрицательный заряд, а ионы водорода переходят в раствор.

Как показано на рисунке 19, введение $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ в количестве до 1,0 % приводит к увеличению относительного содержания частиц мелких фракций за счет пептизации более крупных агрегатов.

Помимо описанного выше механизма разжижения под действием солей натрия наблюдаемый эффект обусловлен возникновением в тонких пленках, разделяющих твердые поверхности одноименно заряженных частиц, расклинивающего давления за счет адсорбционно-сольватного механизма, определяемого наличием на поверхности Na^+ диффузного слоя гидратных оболочек из ориентированных диполей воды с большой вязкостью и упругостью.

Дополнительный фактор связан с образованием на поверхности частиц более растворимых соединений. При этом увеличивается их взаимодействие с водой и уменьшается поверхностное натяжение на границе «частица – жидкая фаза», что усиливает тенденцию крупных частиц к сегментации.

Увеличение содержания разжижителя свыше 1 % для $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (2 % для Na_2CO_3) приводит к обратному эффекту – агрегатированию минеральных частиц в указанном масштабном диапазоне (рисунок 19). Как известно, мерой устойчивости коллоидных систем является ξ -потенциал, от величины которого зависит толщина диффузного слоя. Увеличение концентрации $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ в диффузном слое сопровождается его утончением, так как часть противоионов Na^+ переходит за границу скольжения в адсорбционный слой. Это сопровождается закономерным снижением ξ -потенциала.

Полученные данные хорошо согласуются с ранее полученными зависимостями (рисунок 13) и подтверждают механизм пластификации суспензий силицитовых частиц под действием электролитов за счет сегментации крупных частиц и высвобождения части иммобилизованной воды.

Дальнейшие направления исследования были связаны с разработкой технических приемов повышения эффективности пластификации опочных шликеров, содержащих добавку разжижителя.

Первое направление основано на предположении о способности некоторых органических суперпластификаторов (СП) снижать водотвердое отношение в

рассматриваемых минеральных системах. При этом отдельные СП могут в сочетании с подобранными ранее разжижающими веществами формировать двойные разжижающе-пластифицирующие смеси, обладающие синергетическим эффектом.

В качестве СП были опробованы хорошо зарекомендовавшие себя в технологии бетонов и цементных растворов органические вещества на основе: сульфированных меламинаформальдегидных поликонденсатов (Melment F15C); нафталинсульфонатов натрия (С-3); лигносульфонатов натрия (ЛСТ); поликарбоксилатов и полиакрилатов (Melflux 2651 и 5581).

Влияние СП, проявляющих активность в процессе разжижения опочных шликеров, показано на рисунке 20.

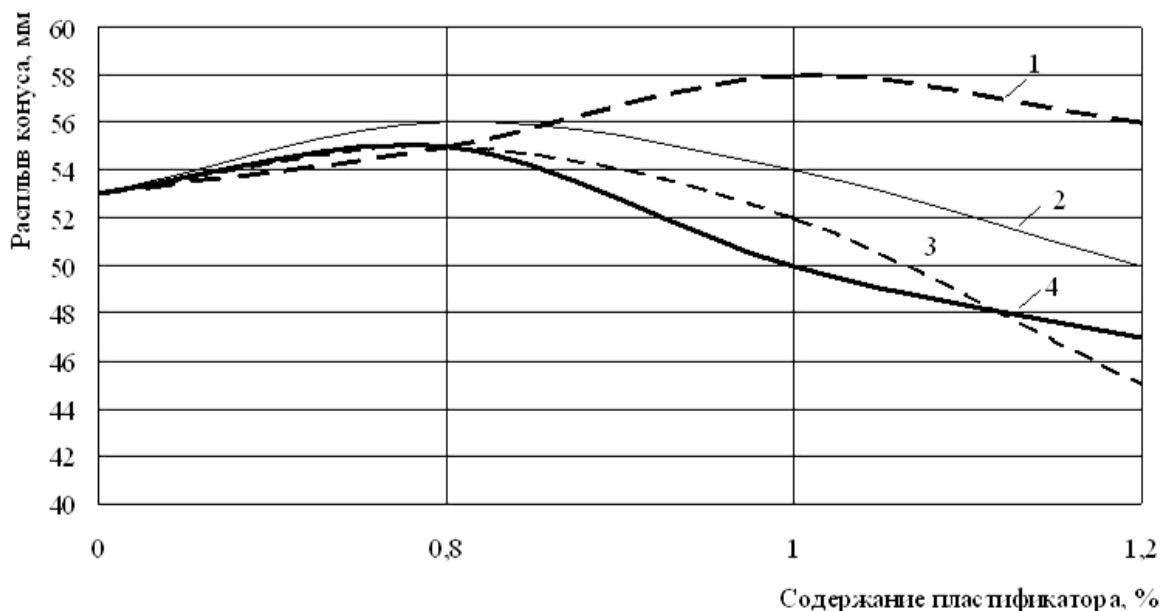


Рисунок 20 – Индивидуальное и совместное с добавкой (Na_2CO_3) влияние пластификаторов на подвижность шликера: 1 – С-3+добавка (1 %); 2 – ЛСТ; 3 – С-3; 4 – ЛСТ+ добавка (1 %)

Проведенные опыты подтвердили имеющиеся литературные сведения о пониженной эффективности органических пластификаторов в суспензиях на основе кремнеземсодержащих горных пород [72]. Основная причина заключается в низком взаимодействии анионоактивных ПАВ, составляющих основу современных пластификаторов, с одноименно заряженной поверхностью частиц опоки [73].

Наличие незначительного водоредуцирующего эффекта при использовании добавок С-3 и ЛСТ, имеющих отрицательно заряженные функциональные группы, обусловлен мозаичностью поверхности частиц опоки, выражающейся в наличии на ней положительно заряженных дефектов и примесей, формирующих центры адсорбции А-ПАВ. Можно предположить, что наблюдаемое различие в характере и степени воздействия отдельных СП на реотехнологические свойства шликера связано с величиной растворимости комплексных соединений, образующихся при взаимодействии ионов Ca^{2+} , выводимых из сольватных слоев, с полианионами диссоциированных молекул СП. Анализ экспериментальных кривых показал, что совместное влияние электролита и СП носит аддитивный характер.

Второе направление предусматривает введение в состав опочного шликера компонента гидрофобизирующего типа. В этом качестве была использована ранее отобранная добавка – тонкоизмельченный технический углерод.

В ходе исследований установлено, что величина эффекта зависит от концентрации разжижающей добавки в растворе. Экспериментальные данные для случая использования в качестве разжижителя Na_2SiO_3 приведены на рисунке 21.

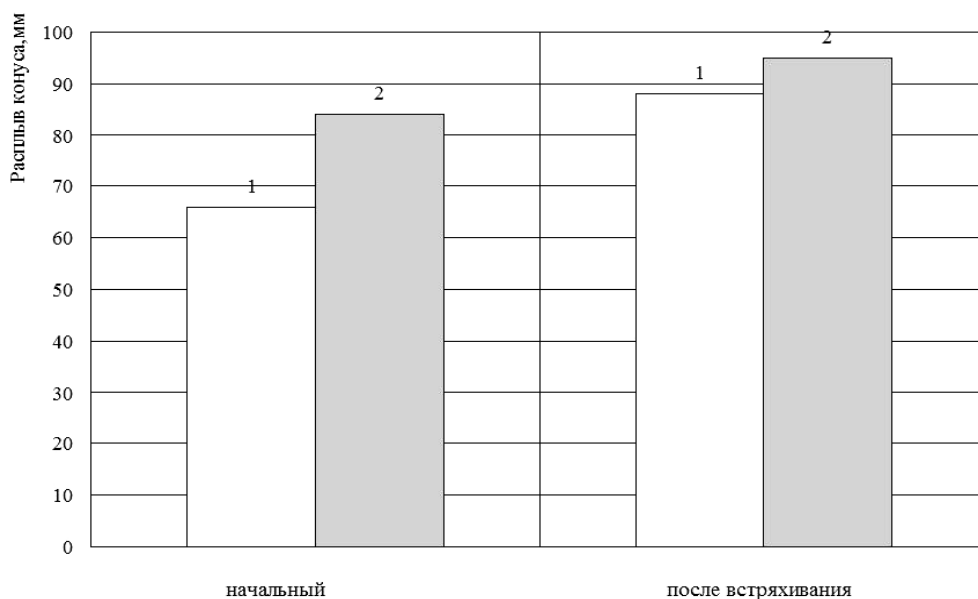


Рисунок 21 – Влияние угольного порошка на подвижность опочного шликера: 1 – контрольный; 2 – с добавкой Na_2SiO_3 (1,5 % от массы опоки)

Третий способ – вибровспенивание предельно наполненных шликеров, обратимо переводимых в текучее состояние за счет эффекта тиксотропного разжижения [74, 75].

Анализируя полученные результаты, можно сделать следующие выводы:

- в группе неорганических разжижающих добавок наибольшим эффектом характеризуются литийсодержащие соединения;
- из более доступных натрийсодержащих добавок максимальный водоредуцирующий эффект показывают $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, NaOH , Na_2SiO_3 и Na_2CO_3 ;
- среди органических пластификаторов активность проявляют вещества, молекулы которых содержат сульфонаты натрия (С-3, ЛСТ);
- эффект от совместного введения органического пластификатора и неорганического разжижителя характеризуется аддитивностью – величина снижения вязкости складывается из суммы воздействий каждого компонента;
- при содержании добавок разжижителей в количестве, превышающем 1,5 %, введение молотого угля сопровождается дополнительным положительным эффектом. Учитывая, что в процессе термообработки пористого сырца порошок угля выступает в качестве выгорающей и тепловыделяющей добавки, его можно рекомендовать в качестве постоянного компонента сырьевых смесей.
- вибрационное воздействие обладает высоким потенциалом в улучшении качества ячеистой структуры сырца.

3.3 Корректирование состава керамической матрицы

С учетом методологии полиструктурного подхода выбор модификаторов матричного вещества пористой керамики проводили в следующем порядке [76...78]:

- расчет температуры образования эвтектик и их количества в системе $\text{Na}_2\text{O}(\text{K}_2\text{O})\text{-CaO}(\text{R}_2\text{O})\text{-SiO}_2$ с учетом оксидного состава шликера;

– корректировка составов эвтектических расплавов по показателям водостойкости, прочности, плавкости и теплопроводности стекловидной фазы, формируемой при их охлаждении;

– экспериментальная проверка керамики по заданным свойствам.

Выбор основных компонентов смеси и модифицирующих добавок производился с учетом особенностей протекания структурообразующих процессов в диапазоне температур обжига 900...1100 °С. Применительно к технологии силицитовой керамики эти процессы интенсивно развиваются при плавлении многокомпонентных силикатных систем. Для определения минимальной температуры образования расплава известных эвтектик применяли существующие диаграммы состояния [79], а для вновь разрабатываемых систем – расчетные методы. При выполнении петрохимических расчетов в качестве дополнительного фактора учитывается парагенезис породообразующих минералов в природе, их состав и термические свойства.

При совмещении матрицы с воздушной фазой формируется новый макроструктурный уровень материала. С учетом принятого ранее методологического подхода, качество газокерамики транслируется с нижерасположенного масштабного уровня, спроектированного на предыдущем этапе. В этой связи немаловажную роль имеет правильное назначение критериев процесса оптимизации матричного вещества и наложение ограничений при выборе корректирующих добавок [76].

Проведенный анализ влияния химического состава на свойства стекловидной связки показал, что в качестве модификаторов могут быть использованы [80]: Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , Na_3PO_4 , K_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, NaF , MgF_2 , CaF_2 , NaCl , PbO , Pb_2O_3 и фритты, полученные измельчением отходов свинецсодержащих стекол.

Методика расчета фазового состава заключается в нахождении зависимости количества и химического состава стекловидной связки от состава сырьевой смеси и температуры обжига.

Структурообразующие процессы, протекающие при синтезе стекла в структуре силицитовой матрицы, описываются диаграммами состояния

силикатных расплавов $\text{Na}_2\text{O}(\text{R}_2\text{O})\text{-CaO-SiO}_2$. Расчет температуры образования эвтектики основан на последовательном определении температур плавления [76, 81]:

– простых (двухкомпонентных) систем:

$$T_i = \frac{T}{[1 - (\ln x_i / N_i)]}, \quad (15)$$

где T_i – температура плавления смеси при заданной концентрации i -го компонента, °C;

T – температура плавления i -го компонента, °C;

x_i – мольная доля i -го компонента;

N_i – число атомов в молекуле i -го компонента;

– сложных (трехкомпонентных) систем:

$$T_n(n) = T_m \cdot \left(\frac{T_m}{T_{m-1}} \right)^{(m-1) \left(1 - \frac{m}{n} \right)}, \quad (16)$$

где $T_n(n)$ – минимальная эвтектическая температура в n -компонентной системе, °C;

n – число компонентов в исследуемой системе;

m – минимальные эвтектические температуры в системах с меньшим, чем в исследуемой системе, числом компонентов, $2 \leq m \leq (n-1)$.

Уравнения (15) и (16) дают возможность произвести выбор флюсующих добавок, эффективно снижающих температуру начала формирования минерального расплава. Результаты расчета (таблица 12) показывают, что введение 3,0...5,5 % модификаторов приводит к образованию в процессе обжига при температурах 720...1200 °C силикатного расплава в количестве 8...27 %. Этого количества достаточно для существенного улучшения свойств газокерамики [20, 21].

Таблица 12 – Температура и количество силикатного расплава

Состав				Расплав		
SiO ₂	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Обозначение	Кол-во, %	Температура, °C
Сырьевой смеси						
83,5	9,5	2,5	1,5			
Эвтектики						
73,5	5,2	21,3		N ₁	11,7	725
73,4	12,9	13,7		N ₂	18,2	1047
73,0	1,9		25,1	K ₁	6,0	720
52,6	10,2		37,2	K ₂	4,0	869
				N ₁ + K ₁	17,7	723,3
				N ₂ + K ₂	22,3	1014,8

Расчетные данные о химическом составе расплава, формируемом в шликере при обжиге, позволяют осуществить выбор компонентов по требуемым свойствам стекловидной фазы. Расчетные зависимости, основанные на аддитивном характере процесса формирования теплофизических и прочностных показателей стекла [80, 82], присутствующего в структуре матричного вещества опочной керамики имеют вид:

– для оценки прочности:

$$R_{сж(р)} = k_1 \cdot C_1 + k_2 \cdot C_2 + \dots + k_i \cdot C_i, \quad (17)$$

– для оценки коэффициента теплопроводности:

$$\lambda = \sum C_i \cdot \lambda_i, \quad (18)$$

где λ_i и k_i – коэффициенты;

C_i – содержание i -го оксида, % по массе.

Значения коэффициентов уравнений (17) и (18) приведены в таблице 13.

Таблица 13 – Значения коэффициентов

Оксид	k_i		λ_i	Оксид	k_i		λ_i
	$R_{сж}$	R_p			R_p	$R_{сж}$	
Na ₂ O	0,6	0,02	0,0065	Al ₂ O ₃	1	0,05	–
K ₂ O	0,05	0,01	0,0024	B ₂ O ₃	0,9	0,065	0,0066
MgO	0,1	0,01	0,0134	P ₂ O ₅	0,76	0,075	0,0056
CaO	0,2	0,2	0,0116	SiO ₂	1,23	0,09	0,0087
PbO	0,48	0,025	0,0020	BaO	0,62	0,05	–

Анализ результатов петрохимических расчетов и табличных данных позволил систематизировать принципы проектирования стекловидных фаз, синтезируемых в структуре матричного вещества газокерамики, следующим образом:

- увеличение прочности и водостойкости стекловидной связки обеспечивается наличием в составе достаточного количества оксидов (CaO, SiO₂, Al₂O₃);
- легкоплавкие и малотеплопроводные связки повышенной прочности формируются при замене части тугоплавкого SiO₂ на другие стеклообразующие оксиды (B₂O₃, P₂O₅);
- из добавок, содержащих щелочные металлы, предпочтительнее использовать натрийсодержащие вещества.

3.4 Процессы формирования микроструктуры газокерамики

С целью повышения качества газокерамики необходимо решить ряд рецептурно-технологических задач, связанных с улучшением ее физико-механических показателей. При проведении сравнительной оценки свойств газокерамики в качестве промышленного аналога использовали пористые виды керамических изделий из легкоплавких глин, как наиболее конкурентоспособных продуктов в линейке современных теплоэффективных обжиговых стеновых материалов. Такие материалы производят в виде крупноформатных блоков под

различными торговыми марками (Poroton, Porotherm и др.), лучшие из них характеризуются средней плотностью 650...660 кг/м³, теплопроводностью 0,15...0,16 Вт/(м·°С) и увлажнением (18±2) % [23, 83].

Таким образом, превышение порога конкурентоспособности газокерамики будет обеспечено при достижении следующих показателей основных свойств:

- средняя плотность – 450...550 кг/м³;
- коэффициент теплопроводности – 0,09...0,11 Вт/(м·°С);
- сорбционное увлажнение – не более 18 %.

При обосновании минимальной прочности создаваемого материала исходили из условия обеспечения возможности возведения самонесущих ограждающих конструкций высотой до трех этажей ($R_{сж} \geq 2,5...3,0$ МПа). Сравнимую прочность имеет широко применяемый в этом качестве ячеистый материал – автоклавный газосиликат плотностью D500...D600 (B1...B3,5) [84]. Получение упрочненной газокерамики вызывает необходимость разработки составов более прочного матричного микрокомпозита, формирующего в процессе газообразования стенки несущего каркаса.

Повышение прочности керамической матрицы осуществляли посредством введения химических добавок. Было исследовано влияние добавок Na₂CO₃ (состав № 2), Na₂B₄O₇ (состав № 3), Na₂P₂O₇ (состав № 4), Na₂SiO₃ (состав № 5), насыщающих минеральную систему легкоплавкими оксидами. Механизм упрочнения обусловлен увеличением общего объема расплава и числа мест спекания компонентов микроструктуры. Результаты испытаний матричного материала приведены на рисунке 22.

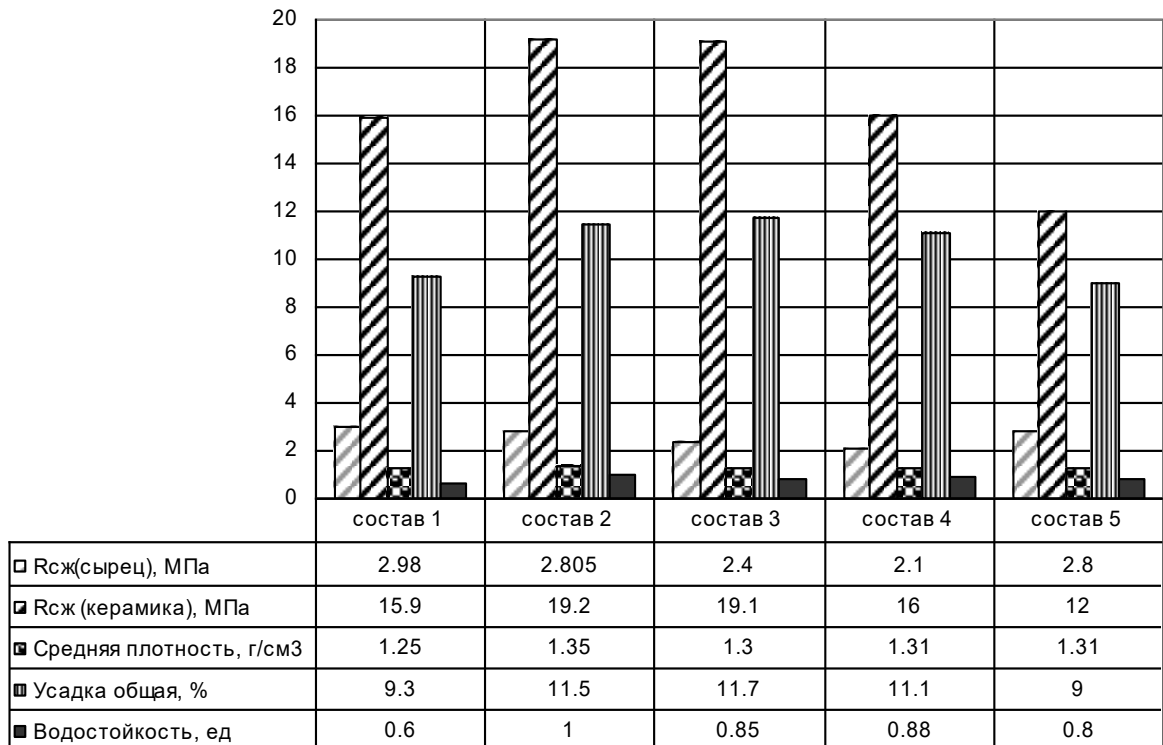


Рисунок 22 – Показатели свойств матричного материала газокерамики

Контрольные образцы для проведения испытаний формовали из смеси тонкомолотого опочного порошка и воды (базовый состав – № 1) или из модифицированных смесей, полученных путем усложнения базового состава за счет введения добавок в количестве 1 % (составы № 2...5). Обжиг осуществлялся в течение пяти часов при максимальной температуре нагрева 950 °С.

Анализируя результаты, можно сформулировать особенности керамического черепка, вырабатываемого на основе силицитового (опочного) природного сырья. Естественная микропористость опоки способствует снижению плотности матричного материала до 1250 кг/м³, что обеспечивает улучшение паро- и газопроницаемости ограждающих конструкций зданий и создание комфортных параметров микроклимата помещений (результаты приведены в последующих разделах).

Как показали исследования, огневая усадка керамики не превышает 2...3 %, что свидетельствует о высоком содержании в обжигаемой массе тугоплавких минеральных фаз. Согласно данным рентгенофазового анализа (РФА) эти фазы представлены различными полиморфными модификациями кварца.

Методом РФА установлено, что после обжига базовый состав характеризуется наличием кварца, кристобалита, тридимита и муллита (рисунок 23), а модифицированные составы дополнительно включают развитую рентгеноаморфную массу, что указывает на присутствие в материале стекловидной составляющей (рисунок 24 и 25).

Состав природного сырья (рисунок 23) характеризуется основными фазами (Å): β-кварц (β-кв) (4,26; 3,34 (сильные); 1,8; 1,54); α-кварц (α-кв) (4,34; 3,4 (сильные); 2,5); γ-тридимит (γ-тр) (4,27, 4,08 и 3,80 (сильные); 3,83, 2,49 и 2,46 (средние)); β-кристобалит (β-кр) (4,05 (сильный); 2,49 (средний)). Широкий размытый максимум в диапазоне углов 22...23° свидетельствует о присутствии большого количества аморфного (опаловидного $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) кремнезема.

После обжига при температуре 1100 °С происходят изменения, связанные с полиморфными превращениями кристобалито-тридимитовой фазы. Резко увеличивается интенсивность пиков в области 4,1 (Å) и 2,52 (Å), что указывает на формирование в керамическом черепке высокотемпературного кристобалита.

На рентгенограмме смеси опоки с добавкой соды в количестве 1 % (рисунок 24), обожженной при температурах 1100 °С, происходит увеличение интенсивности пиков кристобалитовой фазы (область 4,06 и 2,52 Å). Утолщение и «оплывание» пиков кварца, общий рост аморфизации структуры в углах 19...21°.

После обжига при температуре 1100 °С на рентгенограмме опоки с добавкой силикат-глыбы в количестве 1 % (рисунок 25) наблюдается небольшое снижение интенсивности пиков кристобалитовой фазы (область 4,06 и 2,52 Å). Происходит также формирование фазы γ-тридимита. Утолщение и «оплывание» пиков кварца, общий рост аморфизации структуры в углах 19...21°.

Введение в состав флюсующей натрийсодержащей добавки (Na_2SiF_6) в количестве 20 % сопровождается интенсивным развитием в процессе обжига фазы плагиоклаза, а продукты термического распада природных минералов в значительной степени переходят в силикатный расплав. Фаза кварца также подверглась частичному оплавлению. Стекловидный материал отмечается как рентгеноаморфная масса в области углов 20...26°.

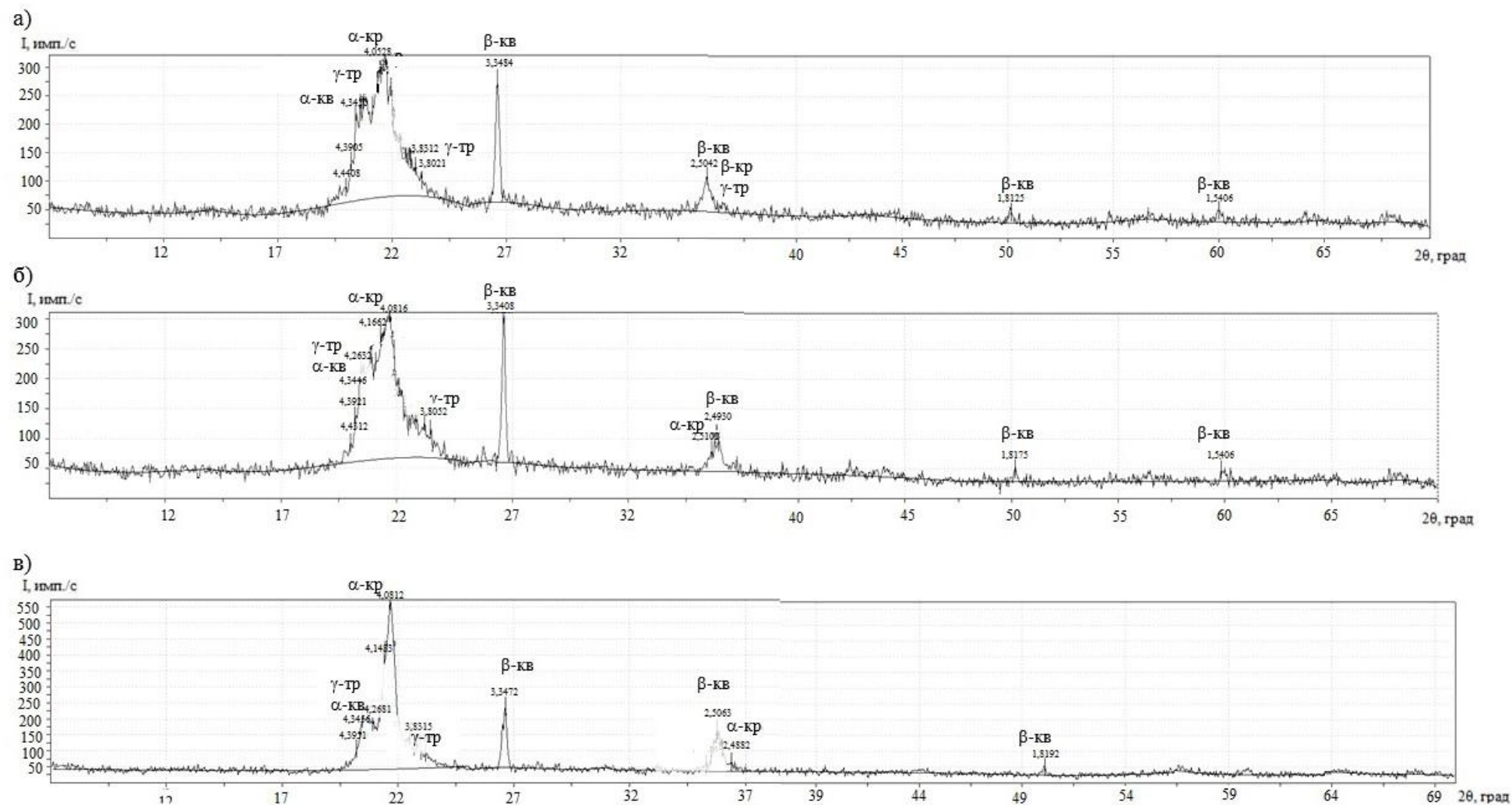


Рисунок 23 – Рентгенограмма опоки без добавок (базовый состав): а – необожженная; б – обожженная при 900 °С; в – обожженная при 1100 °

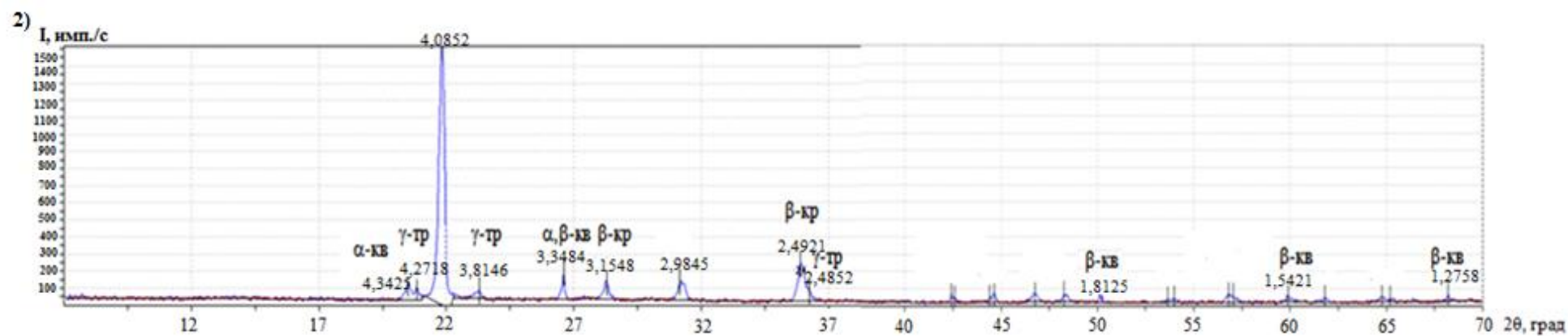
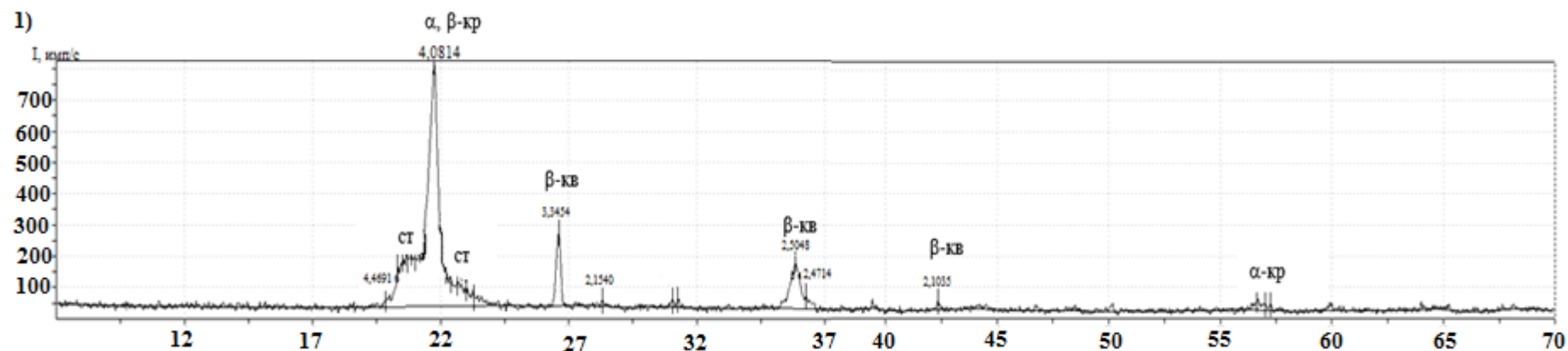


Рисунок 24 – Рентгенограмма смеси [опока+добавка (1 %)], обожжённой при температуре 1100 °С:
1– Na_2CO_3 ; 2 – Na_2SiO_3

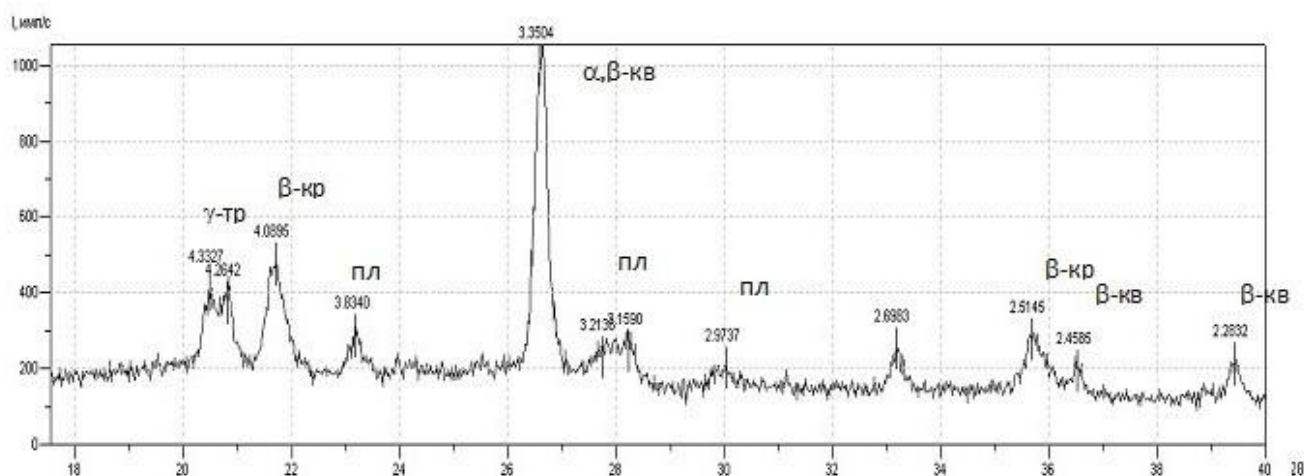


Рисунок 25 – Рентгенограмма смеси [опока (100 %)+CaO (15 %)+Na₂SiF₆ (20 %)], обожжённой при температуре 1100 °C

Количественную оценку содержания стекловидного расплава в структуре вновь разрабатываемого материала проводили методом химического анализа в соответствии с ГОСТ 32496-2013 «Заполнители пористые для легких бетонов. Технические условия» и ГОСТ 9758-2012 «Заполнители пористые неорганические для строительных работ. Методы испытаний».

Для этого от исследуемого образца газокерамики изымали фрагмент массой 0,3 г, помещали в полиэтиленовый стакан вместимостью 500 мл, заливали 60 мл 2%-го раствора плавиковой кислоты (HF) и выдерживали в течение четырех часов при температуре 5 °C при периодическом перемешивании. Затем приливали 30 мл 2%-го раствора серной кислоты и после перемешивания в течение 10 минут отфильтровывали осадок на воронке через фильтр «синяя лента». Осадок на фильтре промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции, определяемому по универсальному индикатору. После этого его помещали вместе с фильтром в фарфоровый тигель и прокаливали в печи при температуре 600 °C до постоянной массы.

Содержание стеклофазы в газокерамике (C_{ϕ}) вычисляли по формуле:

$$C_{\phi} = \frac{m_{\text{нав}} - m_{\text{ост}}}{m_{\text{нав}}} 100 = \frac{0,3 - 0,24}{0,3} 100 = 20 \% , \quad (19)$$

где $m_{\text{ост}}$ – масса осадка после прокаливания, г;

$m_{\text{нав}}$ – масса навески пробы, г.

В ходе экспериментов установлено, что среднее содержание стеклофазы в контрольных образцах газокерамики составляет 20 %. Это согласуется с данными РФА, и позволяет сделать вывод о том, что механизмом увеличения прочностных показателей опочного черепка при его модифицировании флюсующими добавками является формирование силикатного расплава, цементирующего более тугоплавкие компоненты.

3.5 Разработка составов сырцовых масс

3.5.1 Определение оптимального содержания корректирующей добавки

Для установления характера влияния корректирующей добавки (кальцинированной соды) на формирование показателей физико-механических свойств материала матрицы до и после обжига был поставлен двухфакторный эксперимент. Диапазон варьирования переменных и экспериментальные данные, полученные в контрольных точках, приведены в таблице 14.

Таблица 14 – Матрица планирования эксперимента и результаты испытаний

Кодовое		Натуральное, %		Усадка, %		Плотность, кг/м ³		W _m , %	R _{сж} , МПа	
А	В	Na ₂ CO ₃	В/Т	Возд.	Огневая	Сырце	Керамика		Сух.	Влажн.
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
-1	-1	0,5	0,53	7,7	2,2	1338	1369	28,4	18,5	13,6
1	-1	1	0,53	7,7	2,7	1358	1400	29,1	24,8	18,1
-1	1	0,5	0,61	8,4	3,4	1328	1347	23,8	13,8	8,2
1	1	1	0,61	8,64	3,36	1352	1385	21,3	13,3	11,6
-1	0	0,5	0,57	8,17	3,02	1360	1381	26,5	18,3	15,5
1	0	1	0,57	7,70	2,77	1347	1399	27,8	21,1	15,7
0	-1	0,75	0,53	7,61	2,39	1383	1435	21,3	25,0	19,8
0	1	0,75	0,61	8,85	2,75	1310	1350	22,2	15,3	13,2
0	0	0,75	0,57	7,6	2,5	1353	1375	31,6	15,3	12,4

Совместное влияние соды и водотвердого отношения шликера на величину усадки материала U (%) описывается уравнениями:

- огневая усадка $U_{огн}$, %:

$$U_{огн} = 1,26 + 0,09 \cdot C + 0,26 \cdot B/T - 0,083 C \cdot B/T + 1,357 \cdot C^2 + 0,527 \cdot (B/T)^2, \quad (20)$$

- общая усадка $U_{общ}$, %:

$$U_{общ} = 10,16 + 0,00167 \cdot C + 0,813 \cdot B/T + 0,065 C \cdot (B/T) + 0,395 \cdot C^2 + 0,4 \cdot (B/T)^2. \quad (21)$$

Графические зависимости, полученные в результате расчета по уравнениям (20 и 21), приведены на рисунках 26 и 27.

Приведенные зависимости показывают, что величина общей усадки материала не превышает 12 % и линейно возрастает с увеличением B/T -отношения в диапазоне 0,53...0,6. Добавка Na_2CO_3 влияет на показатели огневой усадки, а также на водостойкость керамики.

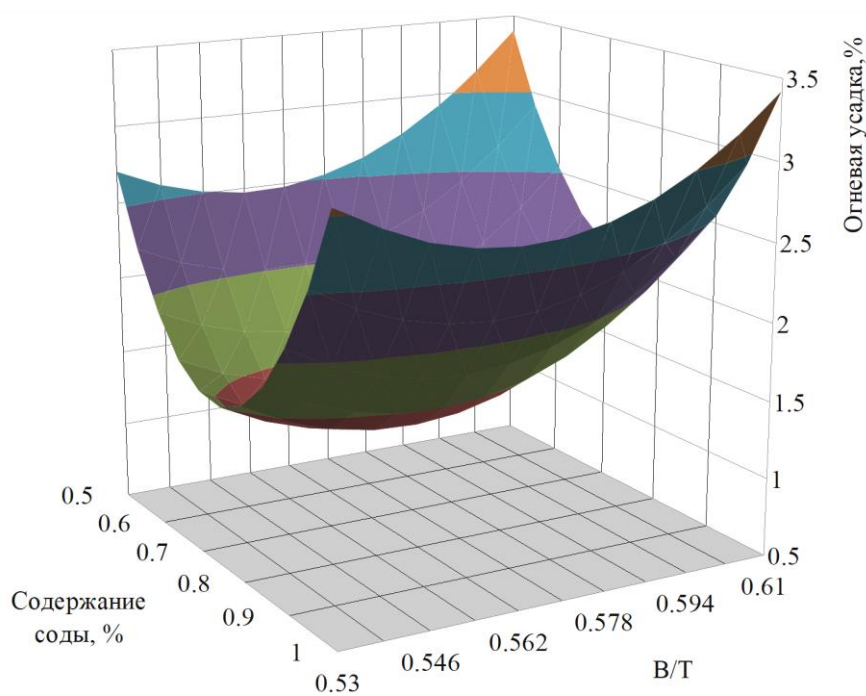


Рисунок 26 – Влияние Na_2CO_3 и B/T -отношения на огневую усадку керамики

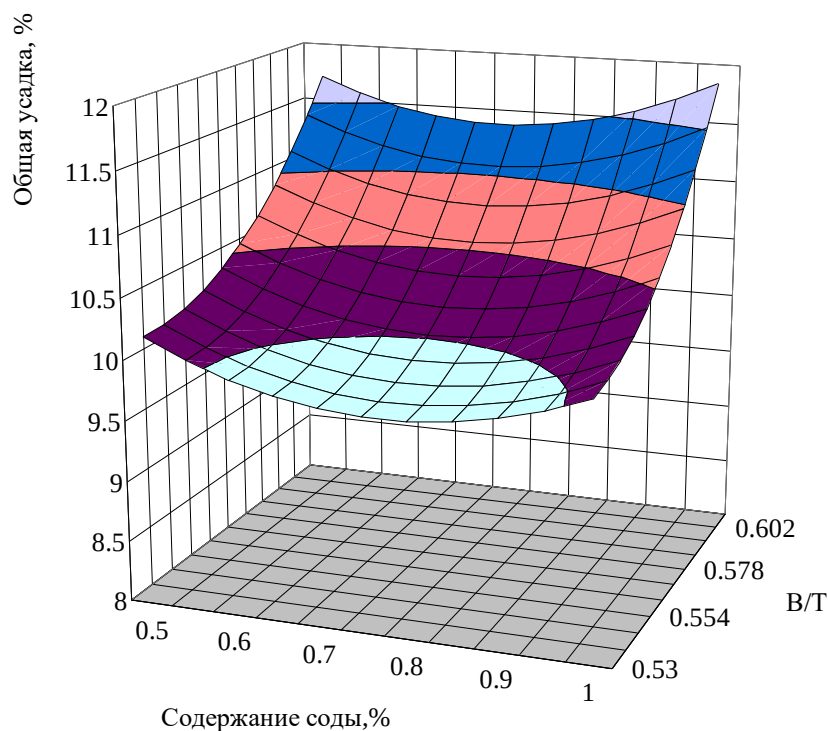


Рисунок 27 – Влияние Na_2CO_3 и В/Т-отношения на общую усадку керамики

Ранее было установлено, что прочностные показатели черепка возрастают на 20...25 % при модификации базового состава добавками Na_2CO_3 или $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

Результаты планирования эксперимента позволили уточнить оптимальное содержание добавки Na_2CO_3 по критерию прочности и средней плотности (рисунок 28 и 29).

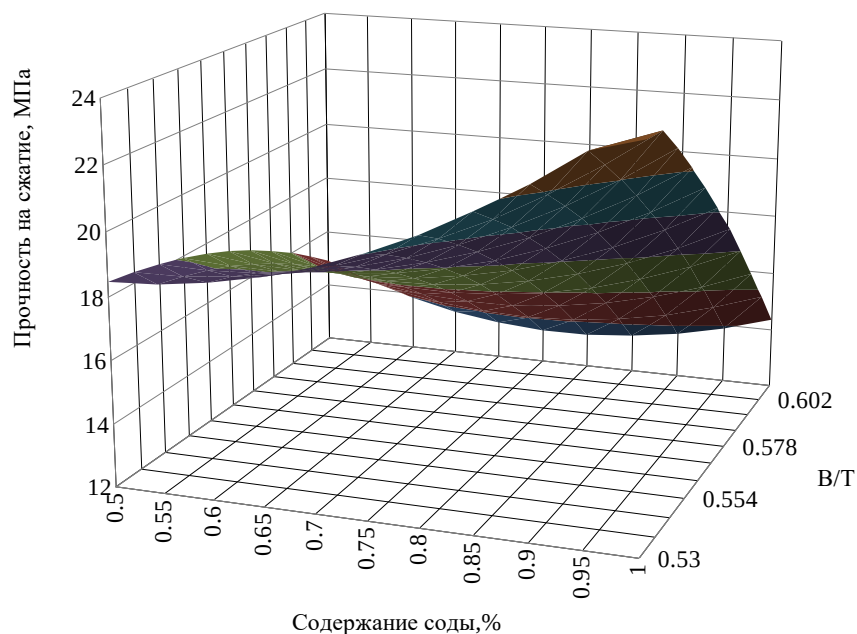


Рисунок 28 – Зависимость прочности керамической матрицы от Na_2CO_3 и В/Т

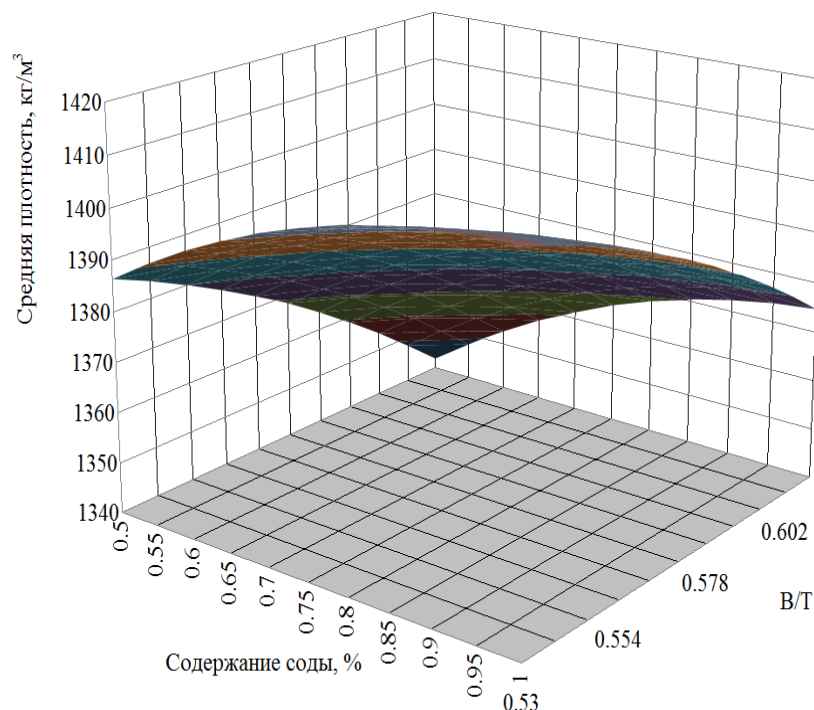


Рисунок 29 – Зависимость плотности керамической матрицы от Na_2CO_3 и В/Т
Уравнения регрессии исследованных свойств имеют вид:

- для прочности $R_{\text{сж}}$, МПа:

$$R_{\text{сж}} = 17,2 + 1,43 \cdot C - 3,47 \cdot (V/T) - 1,71 \cdot C \cdot (V/T) + 1,5 \cdot C^2 - 0,66 \cdot (V/T)^2, \quad (22)$$

- для средней плотности черепка ρ_m , кг/м³:

$$\rho_m = 1360 + 17,16 \cdot C + 2,17 \cdot (V/T) + 9C \cdot (V/T) - 9,5 \cdot C^2 + 38,5 \cdot (V/T)^2. \quad (23)$$

Анализ полученных данных показал, что по показателям прочности и усадки оптимальные диапазоны варьирования составляют:

- для Na_2CO_3 – 0,8...1,0 %;
- для В/Т – 0,55...0,57.

3.5.2 Исследование влияния комплексного модификатора на физико-механические свойства сырца и керамической матрицы

В качестве комплексного модификатора использовали смесь соды (Na_2CO_3) и тонкомолотого угля. Приведенные ранее результаты опытов позволили установить, что с целью ускорения процесса газообразования при формировании ячеистой структуры сырца в состав смеси целесообразно вводить добавку

технического углерода. Исходя из анализа имеющихся данных, при изготовлении экспериментальных образцов использовали опочный шликер, характеризующийся постоянным значением водо-твердого отношения ($V/T = 0,56$) [85].

Результаты исследования влияния добавки угольного порошка на показатели физико-механических свойств сырца и обожженного черепка на основе опочного сырья приведены в таблице 15.

Таблица 15 – Матрица планирования эксперимента и результаты испытаний

Кодовое		Натуральное, %		Усадка, %		Плотность, кг/м ³		W _м , %	R _{сж} , МПа	
A	B	Na ₂ CO ₃	Уголь(C)	Возд.	Огневая	Сырец	Керамика		Сух.	Влажн.
-1	-1	0,5	0,25	8,24	1,98	1350	1353	28,8	19,3	16,6
1	-1	1	0,25	8,47	3,18	1326	1380	26,6	24,8	15,2
-1	1	0,5	0,75	8,15	2,52	1334	1347	28,6	17,7	13,0
1	1	1	0,75	8,19	2,78	1354	1370	26,8	20,0	17,3
-1	0	0,5	0,50	7,92	2,11	1322	1332	29,5	18,3	15,5
1	0	1	0,50	8,03	3,05	1353	1381	27,3	18,9	18,1
0	-1	0,75	0,25	8,72	1,98	1337	1357	28,2	21,2	16,2
0	1	0,75	0,75	8,11	2,18	1335	1347	29,3	20,8	17,5
0	0	0,75	0,50	8,63	1,02	1341	1345	30,2	19,6	18,9

Совместное влияние кальцинированной соды и угольного порошка на величину отдельных составляющих усадки опочного черепка Y (%) описывается уравнениями:

- воздушная усадка $Y_{\text{возд}}$, %:

$$Y_{\text{возд}} = 8,4 + 0,063 \cdot C - 0,16 \cdot Y - 0,048 \cdot C \cdot Y - 0,318 \cdot C^2 + 0,122 \cdot Y^2, \quad (24)$$

- огневая усадка $Y_{\text{огн}}$, %:

$$Y_{\text{огн}} = 1,47 + 0,4 \cdot C + 0,056 \cdot Y - 0,235 \cdot C \cdot Y + 0,87 \cdot C^2 + 0,37 \cdot Y^2. \quad (25)$$

Графики зависимостей усадочных деформаций, полученные с использованием уравнений (24 и 25), приведены на рисунках 30 и 31.

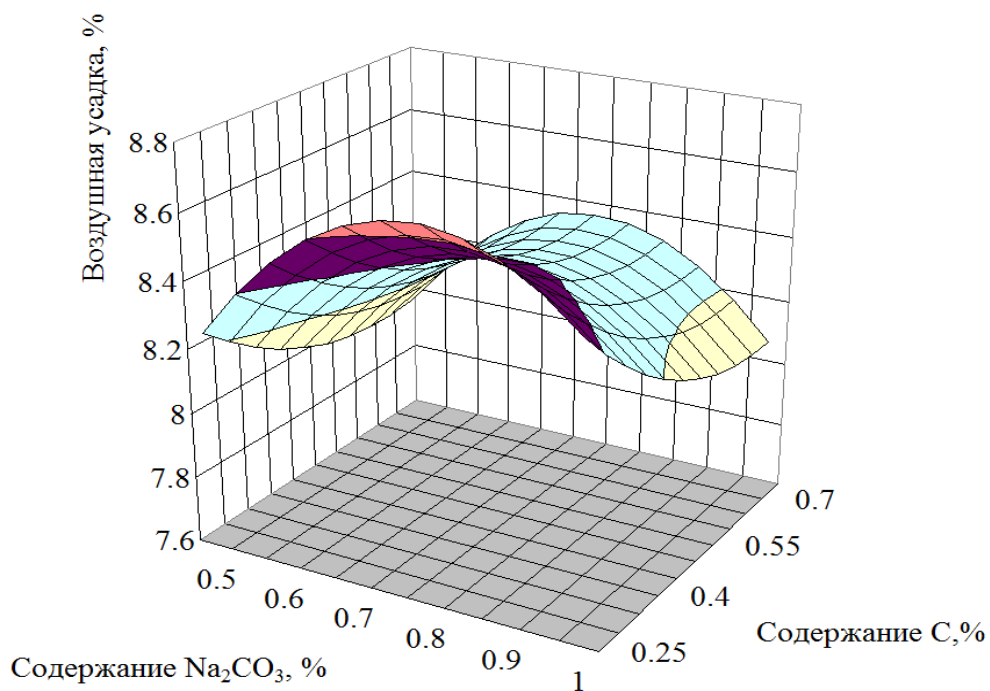


Рисунок 30 – Воздушная усадка сырца

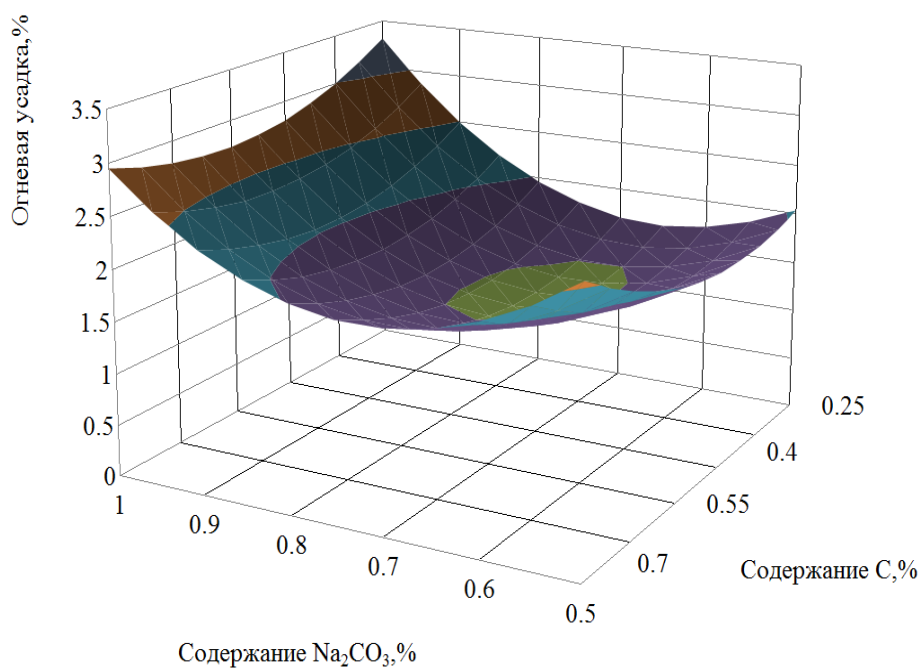


Рисунок 31 – Огневая усадка сырца

Уравнение регрессии прочности при сжатии обожженных образцов R , МПа:

$$R = 19,4 + 1,23 \cdot C - 1,23 \cdot Y - 1,43 \cdot C \cdot Y + 0,3 \cdot C^2. \quad (26)$$

Зависимость прочности керамической матрицы от содержания Na_2CO_3 и угольного порошка приведена на рисунке 32.

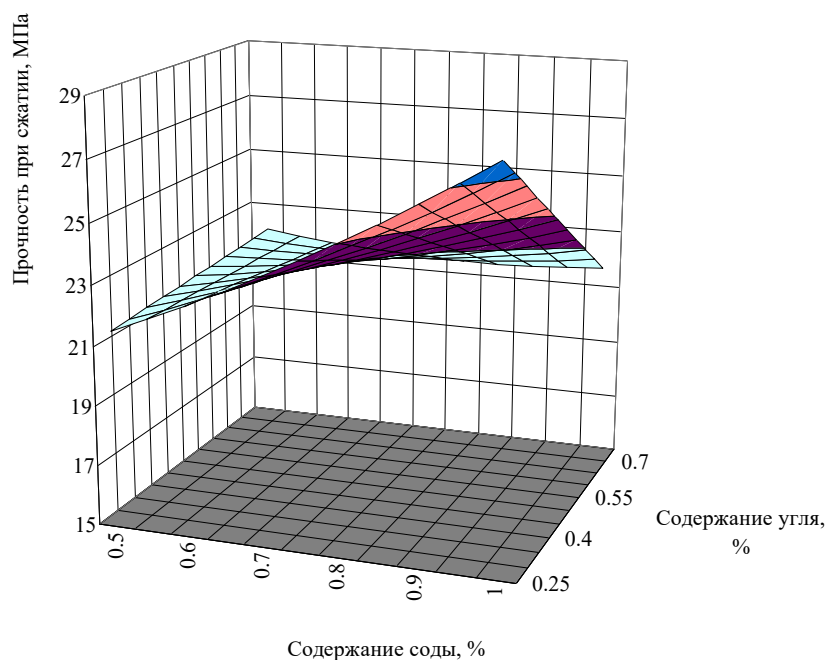


Рисунок 32 – Влияние добавок Na_2CO_3 и угольного порошка на прочность керамической матрицы

Уравнение регрессии, характеризующее влияние компонентов состава на величину средней плотности керамического материала ρ_m ($\text{кг}/\text{м}^3$), имеет вид:

$$\rho_m = 1321 + 16,8 \cdot C - 2,3 \cdot Y - 1,5 \cdot C \cdot Y + 27,2 \cdot C^2 + 17,7 \cdot Y^2. \quad (27)$$

Зависимость средней плотности опочного черепка от содержания компонентов приведена на рисунке 33.

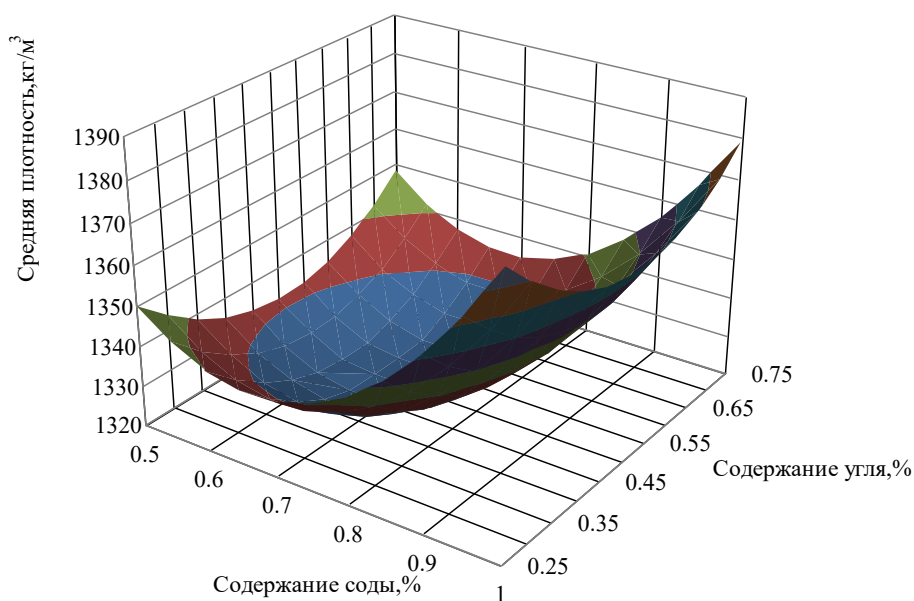


Рисунок 33 – Средняя плотность керамической матрицы

Полученные данные показывают, что наличие в составе обжигаемого шликера добавки угольного порошка в количестве 0,25...0,4 % приводит к улучшению механических показателей керамической матрицы на 25...35 %. Позитивный эффект связан с улучшением формуемости массы и снижением температурного перепада по сечению образца в результате экзотермического характера процесса окисления выгорающей добавки. При повышенном количестве выгорающей добавки происходит увеличение пористости материала, что приводит к нивелированию первоначально позитивного эффекта от ее введения.

3.5.3 Изучение реологических свойств шликерных масс

Для совершенствования технологии газокерамики критически важно сократить сроки достижения расплубочной прочности. Это способствует сокращению продолжительности процесса сушки сырца, увеличению показателя оборачиваемости форм и уменьшает металлоемкость процесса.

На предыдущих этапах исследований установлено, что при перемешивании опочного компонента с водой, взятой в количестве 52...56 %, образуется высокоподвижный керамический шликер, способный эффективно вспениваться в процессе разложения газообразователя. Сырьевой шликер представляет собой водную суспензию опоки, характеризующуюся структурой и определенной вязкостью. Введение солей, а также увеличение водо-твердого отношения сопровождается закономерным возрастанием подвижности шликера.

С течением времени структурная вязкость опочной массы увеличивается и она приобретает пластическую прочность. Для ее оценки использовали величину предельного напряжения сдвига, возникающего в опочной массе при погружении в нее конического индентора:

$$P = k \cdot \frac{F}{h^2}, \quad (28)$$

где F – нагрузка, Н;

h – глубина погружения конуса, м;

k – коэффициент, зависящий от значения угла при вершине конуса.

На рисунке 34 представлены зависимости изменения пластической прочности опочных шликеров от количества и состава вводимой добавки.

Анализ данных свидетельствует о значительном влиянии добавок на кинетику нарастания структурно-механических свойств в процессе схватывания силицитовых масс. Введение кальцинированной соды и тетрабората натрия увеличивает в 1,5...3 раза пластическую прочность массы в течение 2...4 часов с момента приготовления. В отличие от $\text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_7$, положительное влияние Na_2CO_3 исчезает на более поздних сроках выдержки. Введение остальных видов добавок сопровождается сильным начальным разжижающим эффектом и замедлением процесса структурирования минеральной системы во всем исследуемом диапазоне времени.

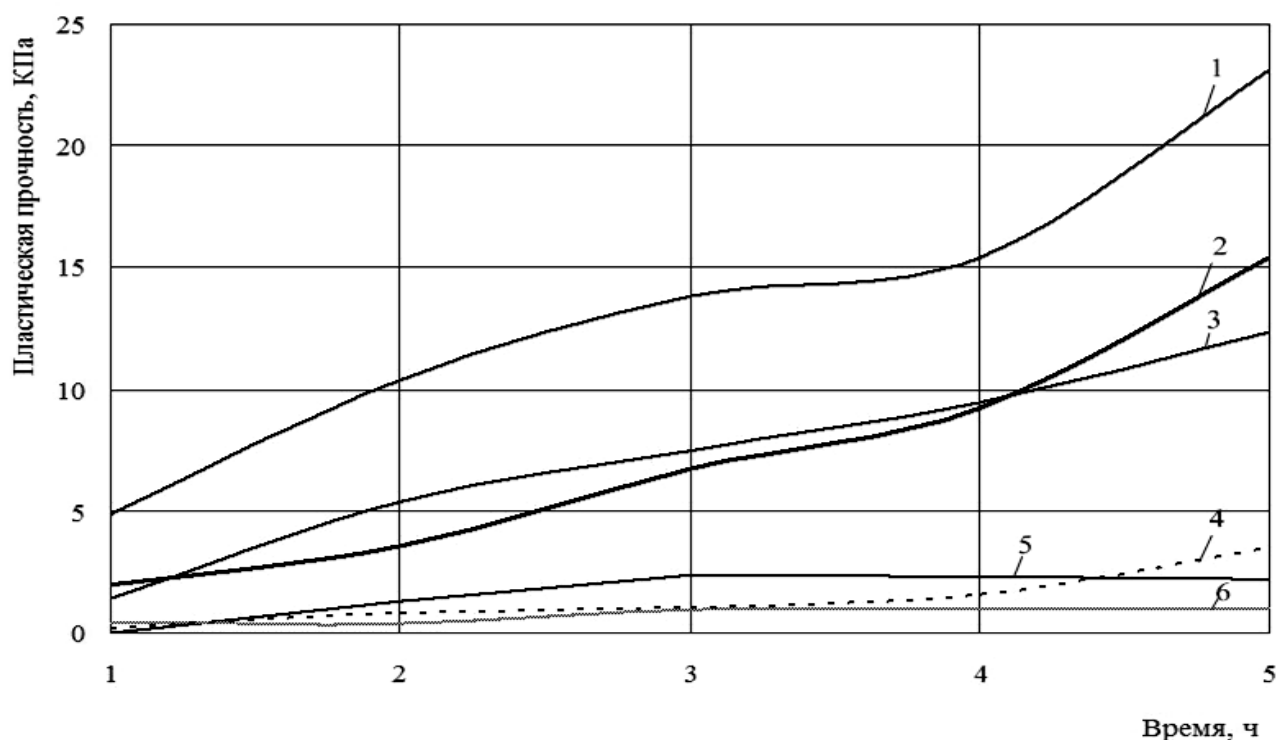


Рисунок 34 – Зависимость пластической прочности шликера от вида добавки (содержание добавок 1 % по массе): 1 – $\text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_7$; 2 – контрольный состав (без добавки); 3 – Na_2CO_3 ; 4 – Na_2SiO_3 + отвердитель (Na_2SiF_6); 5 – $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$; 6 – Na_2SiO_3

Известно, что для ускорения процесса отвердевания глиняных масс традиционно применяют структуроформирующие и упрочняющие добавки, обеспечивающие рост механических показателей на дообжиговом этапе [20, 21]. В процессе поиска близкого технологического решения для опочных шликеров в этом качестве опробовали вяжущие вещества на основе гипса, извести, жидкого стекла и водоразбавляемых полимеров. Полученные результаты показали недостаточную эффективность этого технологического решения поставленной задачи.

В этой связи предложено использовать вибрационное воздействие для направленного формирования реотехнологических свойств сырьевой массы посредством управления «золь-гель» переходом сильно структурированной системы. Это позволит доуплотнить материал межпоровых перегородок, а также улучшить макроструктуру ячеистого материала за счет оптимизации скорости вспучивания сырьевой массы.

Согласно работам [15, 73, 86] «псевдоразжижению» бетонной смеси способствуют резонансные явления, обусловленные совпадением частот собственных колебаний минеральных частиц суспензии с частотой вынужденных колебаний, передаваемых системе от внешнего источника.

Рассматривая сырьевую суспензию как структурно-механическую систему, частоту собственных колебаний силицитовых частиц в водной фазе ω_c (1/с) можно выразить:

$$\omega_c = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{m}}, \quad (29)$$

где k – восстанавливающая сила, кгс;

m – масса частицы, кг.

Зависимость величины k от предельного напряжения сдвига раствора τ (Па) и среднего расстояния между взаимодействующими твердыми частицами l (м) имеет вид [3]:

$$k = 0,5 \cdot \tau \cdot l. \quad (30)$$

Выражая параметр l через водотвердое отношение сырьевой смеси (В/Т), имеем:

$$l = (B/T) \cdot \frac{1}{S_{уд} \cdot \rho_B}, \quad (31)$$

где $S_{уд}$ – удельная площадь поверхности частиц, м²/кг;

ρ_B – плотность воды, кг/м³.

Для удобства проведения расчетов массу частицы, участвующей в резонансном разупрочнении первичной структуры, выразим с использованием аналогичных параметров (S и ρ):

$$m = \frac{36 \cdot \pi}{S^3 \cdot \rho^2}, \quad (32)$$

$$\omega_c = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{m}} = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{0,5 \cdot \tau \cdot \left(\frac{B}{T}\right) \cdot S^3 \cdot \rho^2}{36 \cdot \pi \cdot S \cdot \rho_B}} = 0,0106 S \cdot \sqrt{\tau \cdot \left(\frac{B}{T}\right) \cdot d \cdot \rho}, \quad (33)$$

где d – относительная плотность частиц минеральной фазы, $d = \frac{\rho}{\rho_B}$.

Расчеты, проведенные по уравнению (33), приводят к завышенным результатам параметра ω_c для исследуемых минеральных систем. С целью корректировки расчета необходимо уточнить среднее расстояние между взаимодействующими частицами. По аналогии с теоретическими представлениями о формировании и свойствах связанной воды вокруг частиц сферической формы примем допущение, что в процессе вибрационного воздействия передача напряжений осуществляется при минимальной толщине l гидратной пленок, соответствующей условиям коагуляционного контакта [86].

При сближении частиц происходит взаимное проникновение пленок воды на контакте частиц, что сопровождается возникновением сил, обусловленных структурно-механическими свойствами адсорбционных пленок. Согласно [15, 86] структурная компонента расклинивающего давления наблюдается при толщине пленок ~ 10 нм, тогда уравнение (28) примет вид:

$$\omega_c = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{m}} = 0,0106 \cdot \rho \cdot \sqrt{\tau \cdot l \cdot S^3}. \quad (34)$$

Расчетные кривые частот собственных колебаний силицитовых частиц (кремнистая опока) приведены на рисунке 35.

В работах профессора Ахвердова И.Н. показано, что мельчайшие фракции минеральной фазы стремятся к образованию агрегатов крупностью 25...30 мкм. В этом случае удельная поверхность агрегатов составит $\sim 75...110 \text{ м}^2/\text{кг}$, а величина $\omega = 45...50 \text{ [с}^{-1}\text{]}$ (при $\tau = 1000 \text{ Па}$).

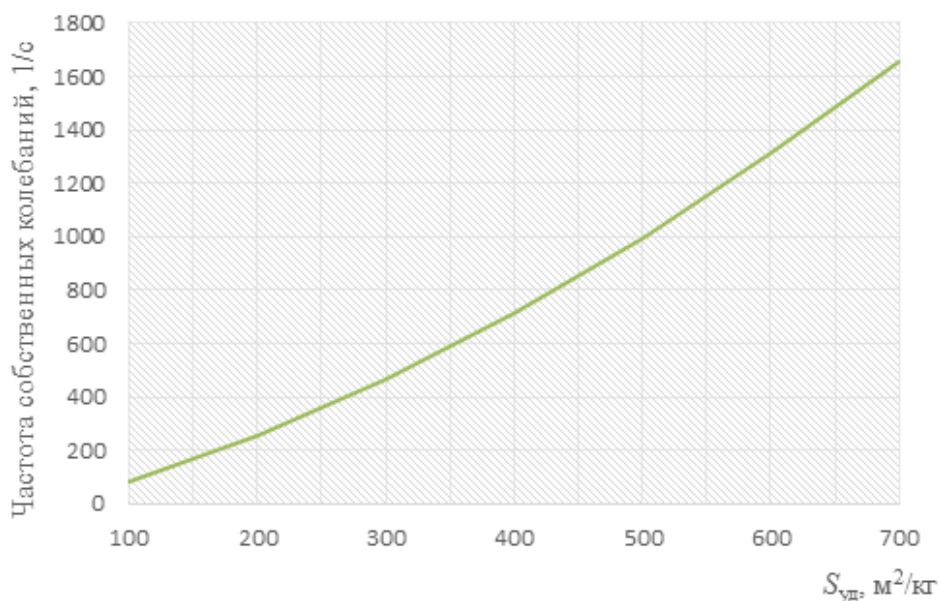


Рисунок 35 – Влияние удельной поверхности на величину ω_c

Для проверки расчетных данных был поставлен эксперимент, результаты которого приведены на рисунках 36 и 37.

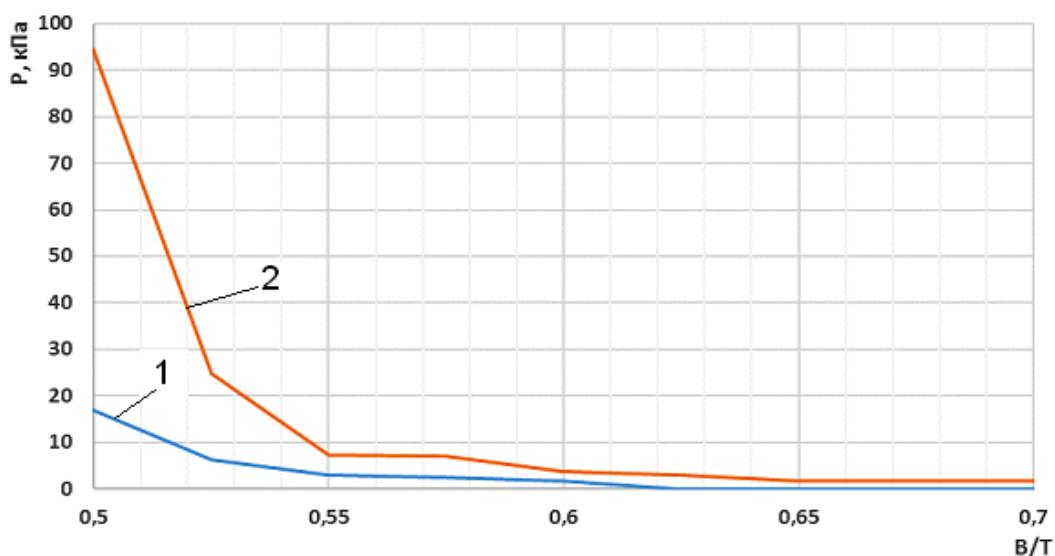


Рисунок 36 – Влияние В/Т-отношения на пластическую прочность суспензии: 1– после вибрационного воздействия; 2 – без воздействия

Процесс восстановления пластической прочности после вибрационного воздействия на исследуемые минеральные системы показан на рисунке 37.

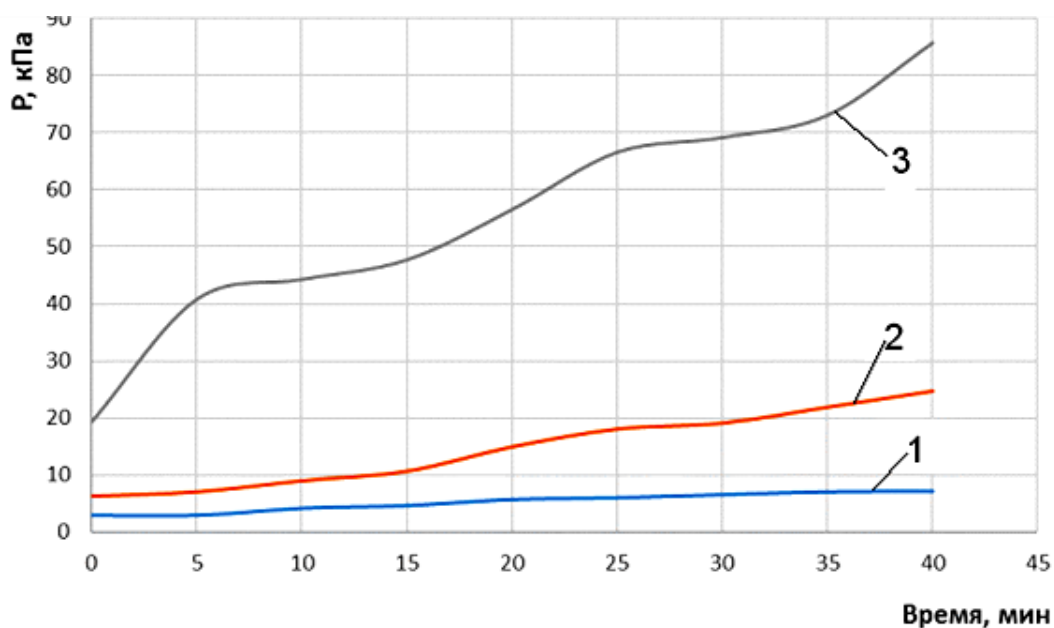


Рисунок 37 – Влияние В/Т-отношения сырьевой суспензии на кинетику нарастания пластической прочности: 1 – $V/T = 0,55$; 2 – $V/T = 0,525$; 3 – $V/T = 0,5$

При проведении исследования исходили из того, что на практике получение больших частот ($250...350 \text{ с}^{-1}$) связано со значительным усложнением вибрационного оборудования. В связи с этим частота колебаний варьировалась в диапазоне $25...50 \text{ с}^{-1}$ (другие параметры: амплитуда $3...5 \text{ мм}$, продолжительность – 3 мин).

Установлено, что воздействие вибрационной нагрузки приводит к снижению величины пластической прочности в 2...4 раза при изменении В/Т-отношения сырьевой массы в диапазоне $0,55...0,6$ [65]. Равномерный набор пластической прочности наблюдается при В/Т-отношениях $0,525...0,55$. С уменьшением содержания воды восстановление структуры предварительно разжиженной суспензии ускоряется.

С использованием технологии управляемого «золь-гель» перехода в структуре сырца, вспучиваемого под воздействием вибрационной нагрузки, были получены образцы материала с более качественной макроструктурой без применения связующих веществ [87].

Выводы по главе 3

1. Газообразователь на основе H_2O_2 удовлетворяет комплексу требований технологических и экономических показателей и обеспечивает эффективное вспучивание опочных шликеров.
2. Из натрийсодержащих солей добавка Na_2CO_3 характеризуется максимальным каталитическим эффектом на процесс образования газа, выделяемого при разложении перекиси водорода.
3. В смеси с Na_2CO_3 добавка молотого угля является эффективным катализатором процесса газообразования.
4. С учетом обжиговой технологии газокерамики тонкодисперсный уголь является многофункциональной корректирующей добавкой, совмещающей функцию выгорающего и теплогенерирующего компонента.
5. Совместное влияние катализаторов на процесс газообразования и указывает на существенное изменение характера влияния химического состава натрийсодержащего компонента на объем выделяемого газа: замена Na_2SiO_3 на Na_2CO_3 сопровождается ростом параметра на 15...40 %. Оптимальными диапазонами содержания компонентов газообразующей смеси являются: $0,17 \leq \text{Na}_2\text{CO}_3 \leq 1,0$; $0,15 \leq \text{C} \leq 1,0$; $0,002 \leq \text{K}_2\text{MnO}_4 \leq 0,007$.
6. Применительно к опочным шликерам усиление разжижающего эффекта при использовании неорганических солей в качестве разжижающих добавок с одновалентными ионами согласуется с рядом, учитывающим размеры их гидратной оболочки: $\text{Li}^+(0,340\text{нм})$; $\text{Na}^+(0,240\text{ нм})$; $\text{K}^+(0,170\text{ нм})$.
7. В группе неорганических разжижающих добавок наибольшим эффектом характеризуются литийсодержащие соединения.
8. Из более доступных натрийсодержащих добавок максимальный водоредуцирующий эффект показывают $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (22,6 %), NaOH (20 %), Na_2SiO_3 (13 %) и Na_2CO_3 (4,55 %).
9. Среди органических пластификаторов определенную активность проявляют вещества, молекулы которых содержат сульфонаты натрия (С-3, ЛСТ).

При этом эффект от совместного введения органического пластификатора и неорганического разжижителя характеризуется аддитивностью.

10. При содержании добавок разжижителей в количестве, превышающем 1,5 %, введение молотого угля сопровождается дополнительным пластифицирующим эффектом.

11. Введение разжижителей ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) в количестве до 1,0 % приводит к увеличению относительного содержания частиц мелких фракций в опочно-водной суспензии.

12. Согласно данным РФА, модифицирование состава разжижающими добавками с дополнительным флюсующим эффектом на основе неорганических солей натрия флюсующими добавками формирует дополнительное количество силикатного расплава в структуре силицитов керамики.

13. Вибрационное воздействие обладает большим потенциалом в улучшении качества ячеистой структуры сырца. Оптимальные частоты вибрационного воздействия превышают $250 \dots 300 \text{ с}^{-1}$ для случая изолированных и равномерно распределенных в объеме дисперсионной среды силицитовых частиц с удельной поверхностью более $400 \text{ м}^2/\text{кг}$.

14. Для суспензий на основе природных силицитов, размеры частиц которых обеспечивают процесс последующего обжига керамики, тиксотропное разжижение проявляется при соблюдении условия $0,45 \leq V/T \leq 0,575$.

Глава 4 Исследование свойств разработанной газокерамики

4.1 Исследование процессов воздушной усадки

Сырцовые массы, применяемые в технологии газокерамики, являются сильно увлажненными капиллярно-пористыми телами, процесс набора прочности которых сопровождается значительной усадкой. Интенсивное испарение влаги, происходящее со стороны открытой поверхности пористого сырца, формирует градиент влажности по его сечению и является причиной развития неравномерной усадки. Некомпенсированные усадочные деформации приводят к образованию микротрещин с последующим разрушением материала при обжиге.

В настоящее время отсутствует общая теория, описывающая механизм возникновения и развития усадочных деформаций в процессе твердения минеральных систем. Применительно к керамическим шихтам наиболее опасные изменения происходят на завершающей стадии сушки, когда интенсифицируется испарение воды из гидросиликатов алюминия. Обладая слоистой структурой, они способны отдавать связанную влагу, что сопровождается сокращением межслоевых расстояний.

Результаты исследований показали значительное влияние характера пористой структуры на величину усадочных деформаций ячеистых материалов: при увеличении степени насыщения объема материала макропорами наблюдается рост деформаций в процессе сушки изделий [88].

Применительно к газокерамике можно выделить следующие основные факторы, влияющие на усадку: вид и химико-минералогический состав материала-основы; дисперсный состав компонентов; наличие расширяющиеся компонентов; вид и количество поверхностно-активных веществ; водо-твердое отношение; параметры сушки.

Особенности состава сырьевых смесей определяют тесную взаимосвязь рецептурных факторов и, прежде всего водо-твердого отношения, с величиной и характером усадочных деформаций опочного шликера (рисунок 38).

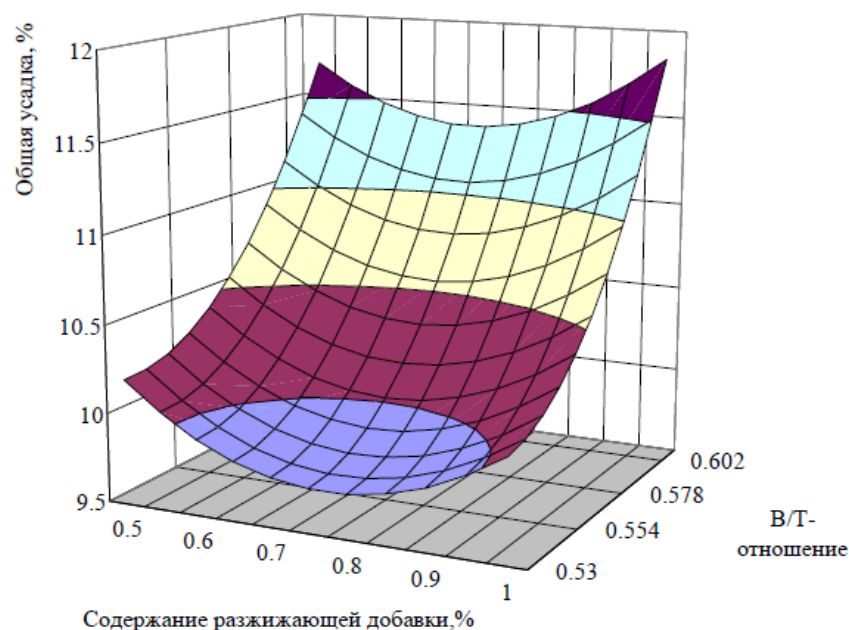


Рисунок 38 – Влияние В/Т-отношения на усадку шликера

На соотношение между различными видами влаги в керамическом сырце влияет степень дисперсности частиц твердой фазы, а также химический состав вводимых газообразующих и корректирующих добавок.

Уменьшение влагосодержания в материале после его изготовления происходит в результате одновременно протекающих процессов переноса тепла и влаги. В стационарном режиме начального периода сушки происходят процессы испарения влаги с открытой поверхности материала и её диффузия в окружающую среду. В этом случае количество испаряющийся воды N (кг/(м²·ч)) можно рассчитать по закону Дальтона:

$$N = \beta \cdot (\rho_n - \rho_c), \quad (35)$$

где β – коэффициент влагоотдачи с поверхности, отнесённый к разнице парциальных давлений, кг/(м²·Па·ч);

ρ_n и ρ_c – парциальные давления водяных паров над поверхностью влагообмена и в окружающей среде, Па.

При отсутствии значительных градиентов температуры и давления внутри материала определяющим для характера распределения влаги является величина коэффициента влагопроводности α . Значение коэффициента α можно найти по зависимости:

$$m = -\alpha \cdot \gamma_0 \Delta \omega, \quad (36)$$

где m – количество переносимой влаги, кг/(м²·ч);

$\Delta \omega$ – градиент влажности, 1/м;

γ_0 – истинная плотность абсолютно сухого материала, кг/м³.

Распределение влаги по сечению материала подчиняется параболическому закону [89]:

$$\omega_n - \omega_u = \frac{\omega_u - \omega_x}{\left(\frac{x}{R}\right)^2}, \quad (37)$$

где ω_n , ω_u , ω_x – влажность по сечению материала соответственно на поверхности, в центре и на расстоянии x от центра, %;

R – половина толщины материала, м.

В качестве критерия трещинообразования материала при его сушке предлагается использовать критерий (K_i), характеризующий интенсивность внешнего влагообмена (χ) по сравнению с интенсивностью внутреннего [21]:

$$K_i = \frac{\chi \cdot R}{\alpha \cdot \gamma_0 \cdot u_0}, \quad (38)$$

где u_0 – начальное влагосодержание, %.

Решение общего уравнения переноса влаги во влажном материале сопряжено со значительными трудностями. При разработке алгоритма оценки влажностных деформаций газокерамического сырца исходили из представления о том, что наиболее опасная составляющая вызывается перераспределением влаги по структуре ячеистого материала вследствие ее перемещения и последующего испарения.

Расчет состоит из нескольких основных этапов.

– определение расхода опоки O , кг:

$$O = \frac{1}{\frac{1}{\rho_0} + \frac{n}{\rho_H} + \frac{B}{O} \cdot \frac{1}{\rho_B}}, \quad (39)$$

где B/O – отношение «вода/опока»;

n – соотношение между наполнителем (если таковой имеется) и опокой;

ρ_o и ρ_H – истинная плотность опоки и наполнителя, кг/м³;

ρ_B – плотность воды, кг/м³.

– определение усадки сырцовой массы $\xi_{ш}^0$:

$$\xi_{ш}^0 = \left(\frac{0}{\rho_o} + \frac{B}{\rho_B} - \frac{0,01 \cdot \varphi \cdot \rho_{Г-к} \cdot V_m}{\rho_B} \right) \cdot k_o \quad (40)$$

где φ – равновесная влажность материала, %;

$\rho_{Г-к}$ – средняя плотность газокерамики, кг/м³;

V_m – объем материала, м³;

k_o – коэффициент объёмной усадки (для разработанных составов $k_o=0,46 \dots 0,52$).

Соотношение величин линейной и объёмной усадки для рассматриваемых шликерных систем составляет:

$$\xi_{ш}^л = \frac{1}{\chi} \xi_{ш}^o, \quad (41)$$

где χ – переводной коэффициент, равный 3,1...3,3.

Ячеистая структура сырцовой массы является причиной локальной концентрации внутренних напряжений, вызванных усадкой. Влияние пор на усадку определяется уменьшением площади сечения и искажением силовых полей. Особенность перераспределения внутренних напряжений по ячеистой структуре сырца учитывается коэффициентом локализации напряжений:

$$\alpha_k = \frac{\sigma_{nop}}{\sigma_0}, \quad (42)$$

где σ_0 и σ_{nop} – внутренние напряжения в плотном и пористом сырце, Па.

Расчет коэффициента α_k производится по зависимости [90]:

$$\alpha_k = 1 + \frac{1}{2 \cdot k_k^2} + \frac{3}{2 \cdot k_k^4}, \quad (43)$$

где k_k – поправочный коэффициент (для разрабатываемых составов $k_k=1,8 \dots 2,1$).

Используя способ моделирования структуры ячеистого сырца, основанный на рассмотрении единичной кубической ячейки с расположенной в центре воздушной порой шарообразной формы, была получена зависимость для расчета линейной усадки ячеистого шликера:

$$\xi_{\text{ш}}^{\text{яч}} = \xi_{\text{ш}}^{\text{л}} \cdot [(\alpha_k - 1) \cdot 1,24 \cdot 10^{-2} \cdot V_{\text{пор}}^{\frac{2}{3}} + 1], \quad (44)$$

где $V_{\text{пор}}$ – общая пористость сырцово́й массы, %.

На рисунке 39 приведена зависимость усадки сырьевой массы для изготовления кремнистой газокерамики.

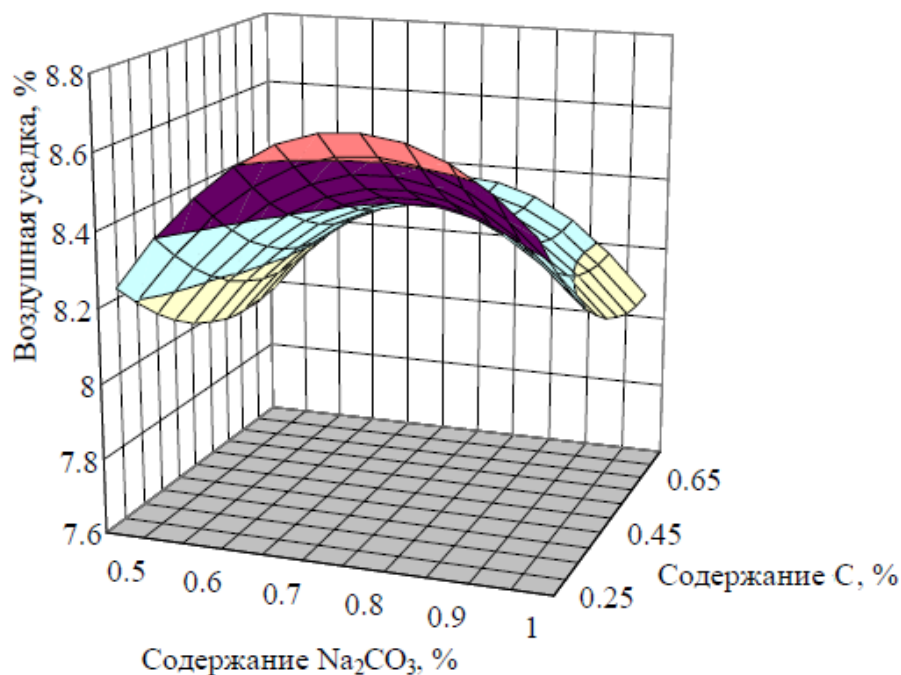


Рисунок 39 – Усадка сырцовой массы

Таким образом, в результате рассмотрения особенностей структуры ячеистого сырца получена зависимость для расчета величины влажностной усадки материала в процессе сушки. В качестве главных факторов влияния исследованы: соотношение между опокой и отошающей добавкой, водо-твердое (опочное) отношение шликера, его пористость, а также тепло-влажностные параметры агента сушки.

4.2 Исследование влагопроводности газокерамики

Массоперенос по сечению керамики начинается с момента образования в ней свободной воды, слабо взаимодействующей с материалом межпоровых перегородок. Основной причиной появления такой влаги является капиллярный подсос, конденсированные водяных паров или непосредственное увлажнение

конструкций [91...94]. Плотность водяного потока G зависит от структуры керамики и величины связи керамического черепка с водой, температуры и влажности. За исключением температуры остальные параметры находятся опытным путем и выражаются величиной коэффициента влагопроводности β , г/(м·ч·%).

Изотермический коэффициент статической влагопроводности определяли согласно нормативным рекомендациям [91]. Коэффициент влагопроводности исследовали на образцах-призмах размером 140×50×50 мм при температуре среды 20 °С.

Зависимости коэффициентов изотермической влагопроводности от влажности газокерамики плотностью 500...900 кг/м³ приведены на рисунке 40.

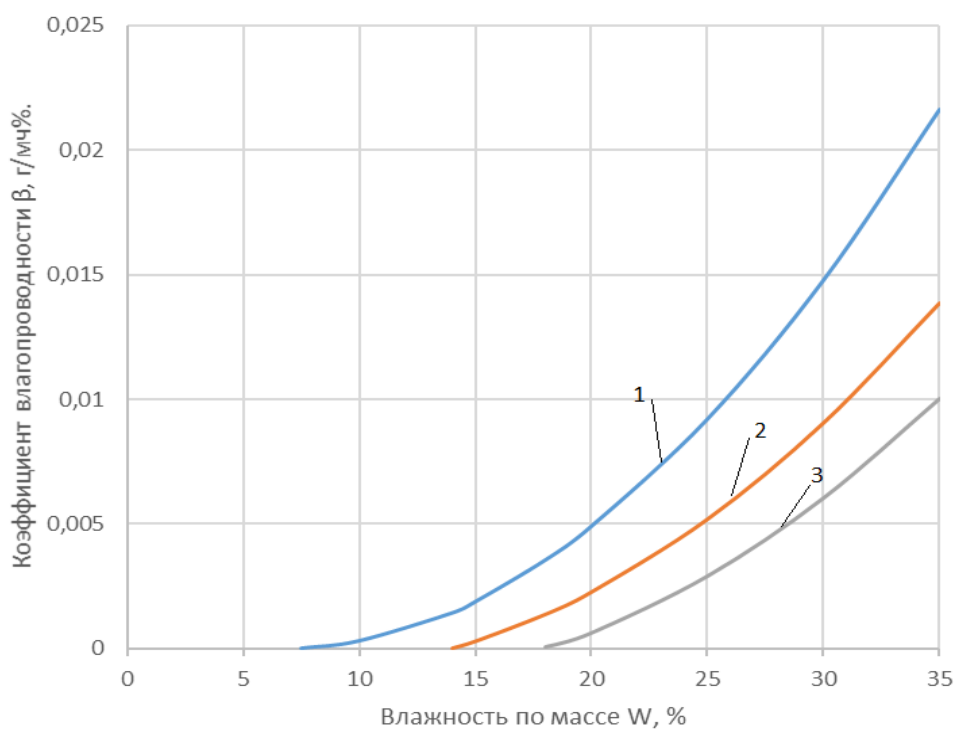


Рисунок 40 – Коэффициенты изотермической влагопроводности газокерамики: 1 – 900; 2 – 700; 3 – 500

Результаты исследований показали, что минимальная влажность, определяющая начало интенсивного массопереноса, зависит от плотности газокерамики и уменьшается с ее ростом следующим образом:

$$- \rho = 500 \text{ кг/м}^3 \rightarrow W_{\min} = 18 \text{ \%};$$

$$- \rho = 700 \text{ кг/м}^3 \rightarrow W_{\min} = 14 \text{ \%};$$

$$-\rho=900 \text{ кг/м}^3 \rightarrow W_{\min}=7,5 \text{ \%}.$$

Это связано с тем, что в отсутствии градиентов внешнего давления и температуры перемещение влаги осуществляется преимущественно за счет капиллярных сил. Газокерамика с большей средней плотностью имеет увеличенные межпоровые перегородки и, как следствие, более развитую капиллярную сеть.

Влияние температуры на величину коэффициента влагопроводности материала состоит в том, что с повышением температуры уменьшается вязкость воды (μ) и ее поверхностное натяжение (σ). Изменение величины коэффициента β выражается зависимостью [91]:

$$\beta_t = \beta_0 \frac{\mu_0 \sigma_t}{\mu_t \sigma_0}, \quad (45)$$

где индексы 0 и t относятся к соответствующим температурам.

Уравнение справедливо для температур от 0 до 30 °С, при температурах ниже нуля происходит замерзание влаги и ее перемещение снижается. При температурах выше 30 °С происходит интенсивное испарение влаги с поверхности, что сильно сказывается на перемещение влаги в граничащих слоях.

4.3 Исследование механических свойств разработанной газокерамики

Матричный материал.

Для изучения упруго-пластичных свойств керамических матриц на основе природных силицитов были сняты диаграммы нагружения опытных образцов в координатах « σ – ε » (рисунок 41). В качестве упрочняющих добавок использовали готовые центры образования силикатного расплава в структуре силицитовой матрицы – тонкодисперсные порошки стекол различного состава [95...97].

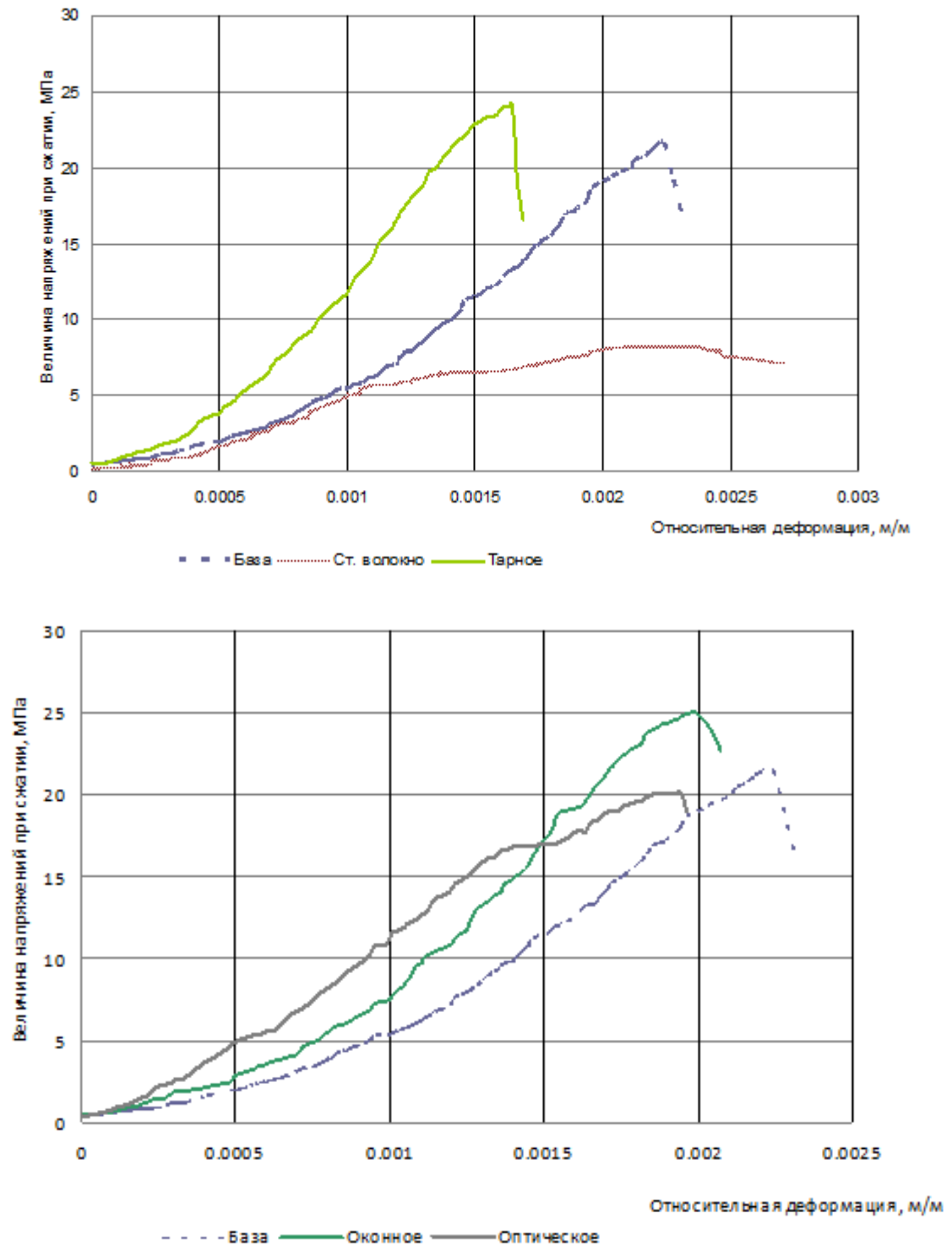


Рисунок 41 – Диаграммы нагружения керамических матриц с добавкой молотого стекла

На рисунке 42 показано влияние флюсующей добавки на величину модуля упругости керамического черепка в сухом и увлажненном состояниях.

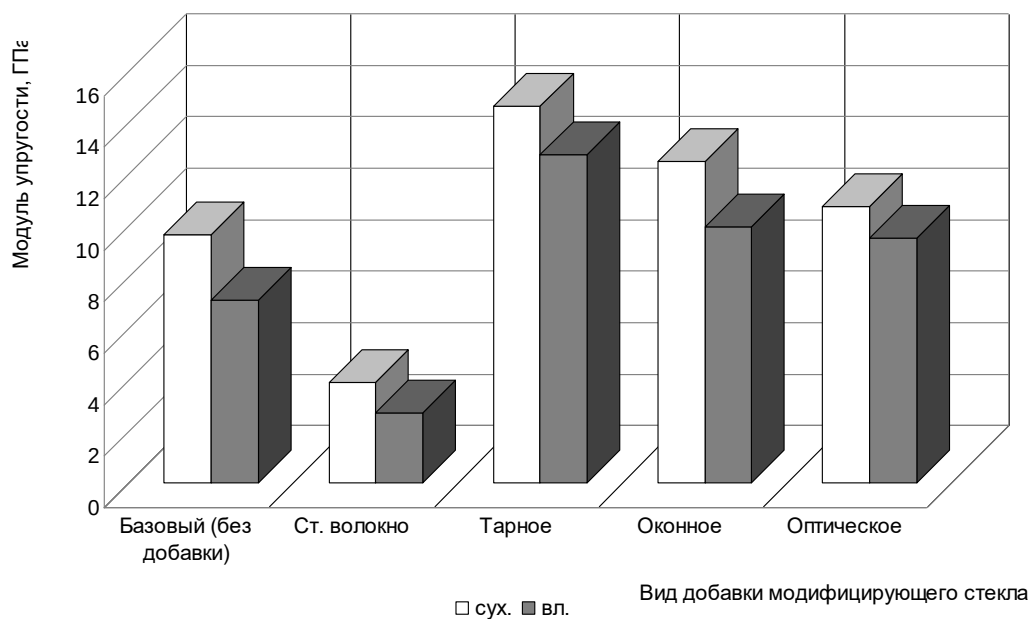


Рисунок 42 – Модули упругости керамики: влияние вида наполнителя

Результаты испытаний опочного сырца и керамики приведены в таблицах 16 и 17.

Таблица 16 – Состав и свойства отвердевшего сырца

Номер	Содержание компонентов, %	ρ_m , кг/м ³	Усадка возд., %	$R_{сж}$, МПа
1(баз.)	Опока (99%), Na ₂ CO ₃ (1 %)	1170	5,30	3,10
2	Баз. + стекловолокно (5 %)	1060	2,60	2,80
3	Баз. + тарное стекло (10 %)	1190	5,25	2,25
4	Баз. + оконное стекло (10 %)	1210	5,15	2,67
5	Баз. + оптическое стекло (10 %)	1175	4,60	1,88

Таблица 17 – Свойства матрицы

Состав (таблица 16)	ρ_m , кг/м ³	Усадка, %		$R_{сж}$, МПа		$R_{изг}$, МПа		$K_{вод}$	W_m , %
		огневая	общая	сухой	влажн.	сухой	влажн.		
1	1200	2,53	7,7	19,5	17,5	6,0	5,31	0,90	42,4
2	1050	3,19	5,9	8,21	7,3	3,5	3,08	0,89	44,4
3	1215	3,83	8,45	24,2	22,5	6,7	6,22	0,93	36,8
4	1216	3,15	8,15	24,9	23,1	6,5	6,03	0,93	35,7
5	1225	3,41	7,85	20,9	19,3	4,6	3,68	0,92	37,8

Результаты показывают, что средняя плотность силицитового черепка существенно меньше по сравнению с традиционной керамикой на основе глины и ее минимальное значение составляет 1050 кг/м^3 . Если рассматривать материал матрицы как самостоятельное керамическое изделие, то согласно нормативной классификации такая стеновая керамика является изделием с повышенной теплотехнической эффективностью [98]. Она характеризуется пониженной теплопроводностью – от 0,20 до 0,24 Вт/(м·°С), а наличие в фазовом составе стекловидной составляющей повышает теплозащитные качества стеновых конструкций.

Согласно ГОСТ 530-2012 «Кирпич и камень керамические. Общие технические условия» разработанная керамика может быть классифицирована как обжиговый материал повышенной прочности марок М200 (250), при плотности не более $1200...1225 \text{ кг/м}^3$. С позиции системного подхода к проектированию составов сочетание высокой прочности и облегченной структуры положительно сказывается на коэффициенте конструктивного качества материала (ККК), показывающего эффективность его применения в несущих конструкциях (рисунок 43).

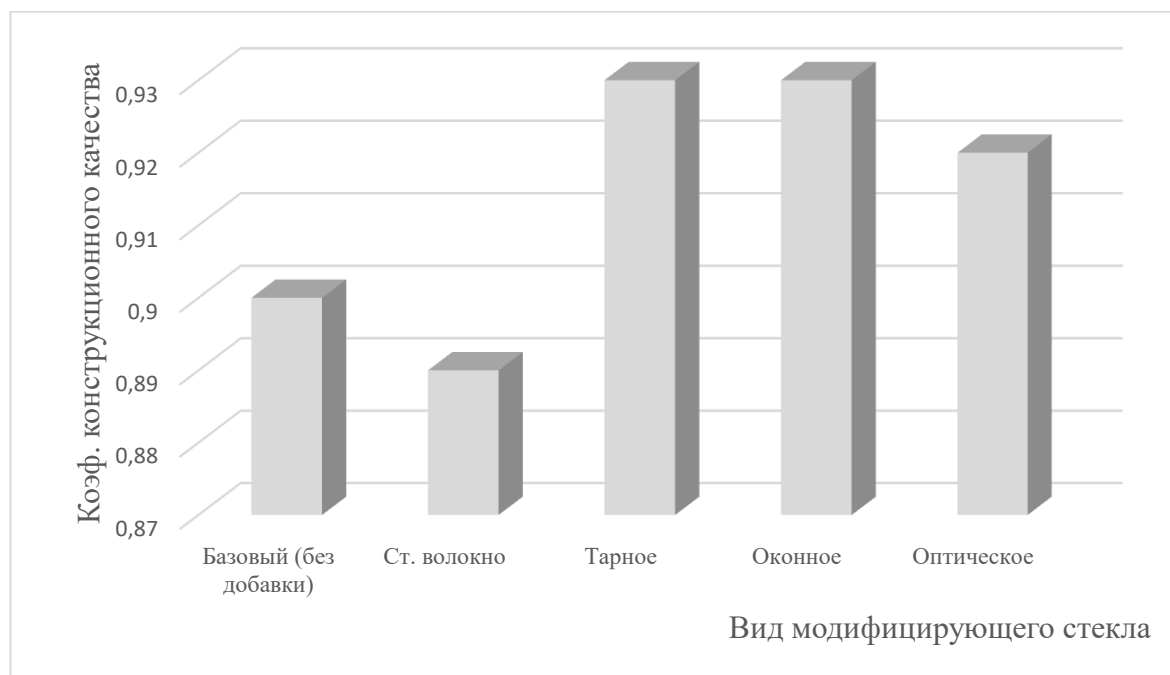


Рисунок 43 – Величина коэффициента конструктивного качества керамики

Снижение плотности силикатовой керамики на 35...40 % относительно традиционного полнотелого кирпича, имеющего плотность 1600...1700 кг/м³, закономерно отражается на увеличении водопоглощения до 32...44 %. В новой редакции ГОСТ 530-2012 «Кирпич и камень керамические. Общие технические условия» максимальное значение этого показателя не нормируется. Ранее в ГОСТ 530-2007 «Кирпич и камень керамические. Общие технические условия (с Поправкой)» такое ограничение было: для диатомитового и трепельного изделий оно составляло 28 %.

Газокерамика.

Для оценки деформативности пористой керамики рассмотрим геометрическую модель пористой структуры – перекрывающиеся сферические поры (ПСП) [99...102]. Данная модель пористой среды представляет собой сплошное тело, включающего в себя сферические пустоты разного радиуса в случайно выбранных точках заданного объема. Согласно данной модели [102] зависимость усредненного модуля упругости $E_{\text{пор.}}$, ГПа, от пористости P подчиняется уравнению:

$$E_{\text{пор.}} = E_{\text{пл.}} (1 - P)^m, \quad (46)$$

где $E_{\text{пл.}}$ – модуль упругости плотного материала скелета, ГПа;

m – индекс морфологии пористости (для ПСП $m = 2,0$).

Полученные расчетные данные представлены в таблице 18.

Таблица 18 – Свойства кремнистой газокерамики

№ п/п	Средняя плотность, ρ_m , кг/м ³	Пористость, P , отн. ед.	Прочность на сжатие, $R_{\text{сж.}}$, МПа	Модуль упругости, $E_{\text{пор.}}$, ГПа
1	450...500	0,625...0,583	1,3...1,4	1,69...2,09
2	500...600	0,583...0,5	3,5...3,7	2,09...3,0
3	600...700	0,5...0,416	4,5...5,0	3,0...4,09
4	1000...1200	0,167...0	10,0...19,5	8,33...12,0

В таблице 18 под пористостью понимается объем пор, создаваемых в материале матрицы (без учета пористости самого матричного материала), отнесенный к общему объему материала.

4.4 Исследование параметров поровой структуры газокерамики

Каждый вид пористого строительного материала характеризуется определенными параметрами макроструктуры. Для силикатовой газокерамики они обусловлены особенностями микроструктуры и гидрофизических свойств опочного сырья, а также количественно-качественным составом модифицирующих добавок и способом вспучивания сырьевой массы. Все эти факторы влияют также на важнейшие технические свойства материала. В этой связи анализ и корректировка параметров поровой структуры является важной составляющей в процессе разработки ячеистого композита.

Количественный подход при анализе пористой структуры дает возможность подобрать оптимальную структуру, которая в наибольшей мере отвечает условиям его работы в конструкциях. К важным характеристикам пор относят [103]:

- суммарный и относительный объем;
- распределение по структуре материала;
- вид (открытые, закрытые, тупиковые и т.п.);
- форма и размеры;
- коэффициент извилистости;
- удельная поверхность;
- средняя толщина перегородок.

Основное требование для качественного анализа изображений, полученных в результате микросъемки, сводится к выделению главных структурных составляющих, их градации по степени освещенности, размерам и форме. Практическая реализация процесса анализа порового пространства предполагает наличие этапов сегментации изображения, фильтрации «шумов» с выделением значимых объектов, определение диапазона масштаба распознаваемых элементов структуры [104]. Конечная цель графического анализа – статистическая обработка и определение средних значений параметров ячеек с построением графических диаграмм для визуализации полученных результатов.

В исследованиях параметры поровой структуры определяли методом автоматического морфологического анализа снимков, полученных оптической и электронной фотомикроскопией [105, 106]. С этой целью использовали современный программный продукт SPIP Image Metrology [107]. Примененная аппаратура и программное обеспечение позволяет обеспечить точность измерений и автоматизировать процесс проведения оптического анализа [108...113].

Для построения модели, описывающей структуру пористого композита, в работе применяли рекомендации, изложенные в стандарте США по микроскопическому определению параметров воздушных пор твердеющего бетона [114]. Они предполагают использование следующих допущений при анализе данных:

- ячейки имеют форму близкую с сферической;
- ячейки распределены равномерно по объему материала;
- максимальный радиус значительно меньше размеров образца.

Функция распределения пор по объему [104, 114]:

$$N = N(R), \quad (47)$$

где N – общее число пор, шт.;

R – радиус пор, мм.

Общее число пор на шлифе площадью S , мм², равно:

$$N = \int_0^{\infty} 2R \cdot S \cdot N(R) dR. \quad (48)$$

Объемное содержание пор в материале V , мм³:

$$V = \int_0^{\infty} \frac{4\pi R^3}{3} \cdot N(R) dR = \frac{1}{S} \sum_{i=1}^N S_i^{\text{пор}}. \quad (49)$$

Количество пор в единице объема материала N , шт.:

$$N = \int_0^{\infty} N(R) dR = \frac{1}{\pi S} \cdot \sum_{i=1}^N \frac{1}{R_i}. \quad (50)$$

Общая площадь пор в плоскости шлифа $S_{\text{пор}}$, мм²:

$$S_{\text{пор}} = \sum_{i=1}^N S_i^{\text{пор}}. \quad (51)$$

Суммарная поверхность пор в единице объема материала $S_{\text{пор}}^{\text{пов}}$, мм²:

$$S_{\text{пор}}^{\text{пов}} = \int_0^{\infty} 4\pi R^2 \cdot N(R) dR = \frac{8}{S} \sum_{i=1}^N R_i . \quad (52)$$

Средний диаметр пор по объему D , мм:

$$D = 2 \int_0^{\infty} R \cdot N(R) dR = \frac{N}{S} . \quad (53)$$

Средняя толщина перегородок Z (мм) между порами П:

$$Z = \frac{1-\Pi}{S_{\text{пор}}^{\text{пов}}} . \quad (54)$$

Поры в плоскости имеют различную форму (круг, эллипс, квадрат и т.п.). Математически описать форму поры позволяет фактор формы, вычисляемый по формуле [114]:

$$f = 4\pi \frac{S}{P^2}, \quad (55)$$

где P – периметр поры, мм.

Результаты исследования.

Параметры поровой структуры оценивали на образцах пористой керамики $10 \times 10 \times 10$ см плотностью 500 кг/м^3 . С целью выявления дефектов формования (увеличение размера пор ближе к поверхности образца) снимки делали в верхней и нижней частях образца. Полученные данные представлены в таблице 19.

Таблица 19 – 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

Установлено незначительное отличие по параметрам макроструктуры в верхней и нижней частях контрольных образцов, что свидетельствует о хорошей однородности поровой структуры разработанной газокерамики.

Исследованные структуры представлены на рисунке 44. Распределение количества пор по размерам представлена на рисунках 45. Распределение пор по размерам приведена на рисунке 46. Суммарная площадь пор указанных размеров приведена на рисунке 47.

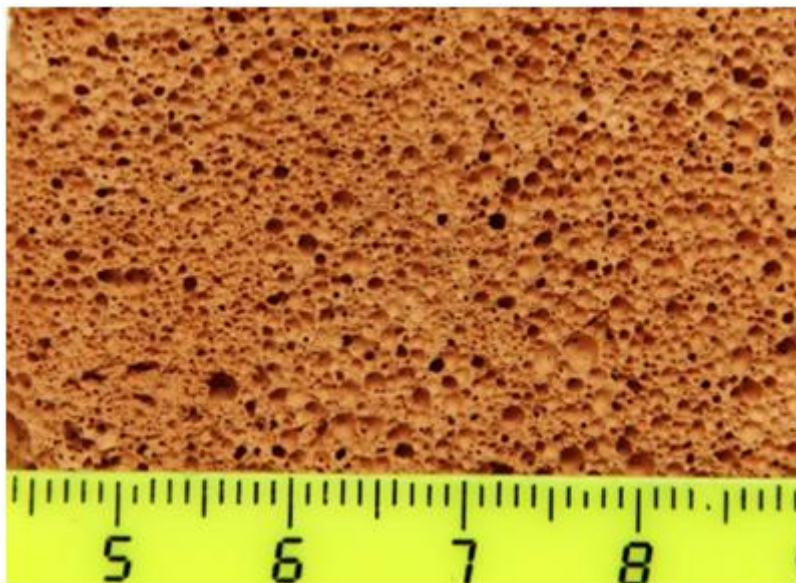


Рисунок 44 – Фрагмент исследуемой поверхности газокерамики (500 кг/м^3)

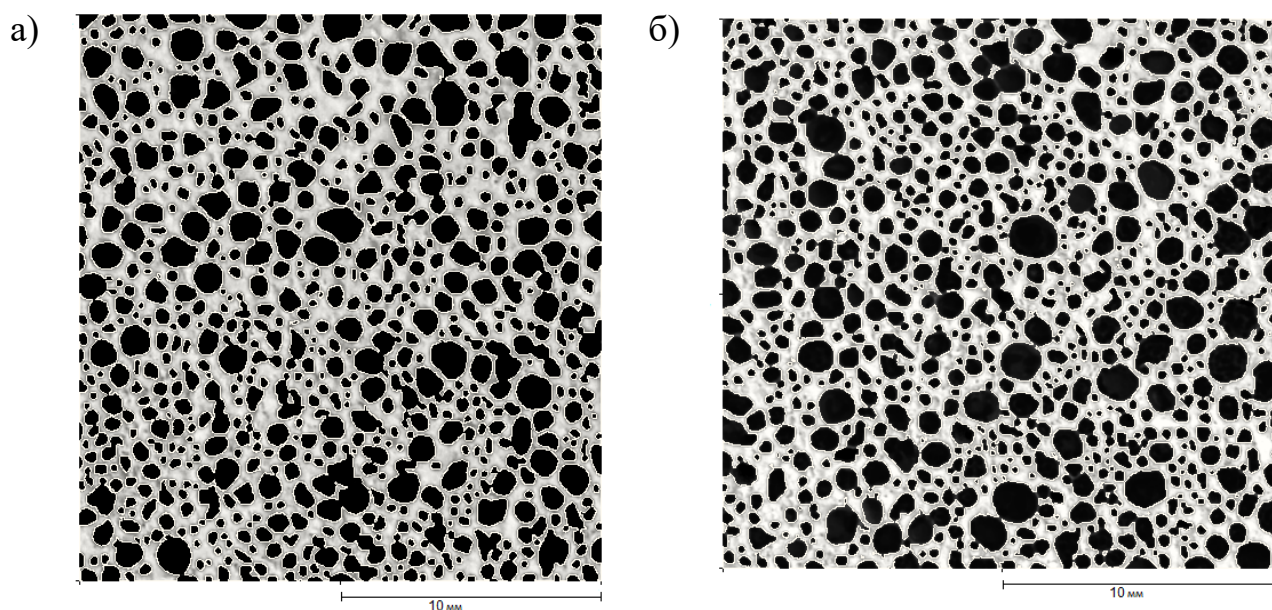
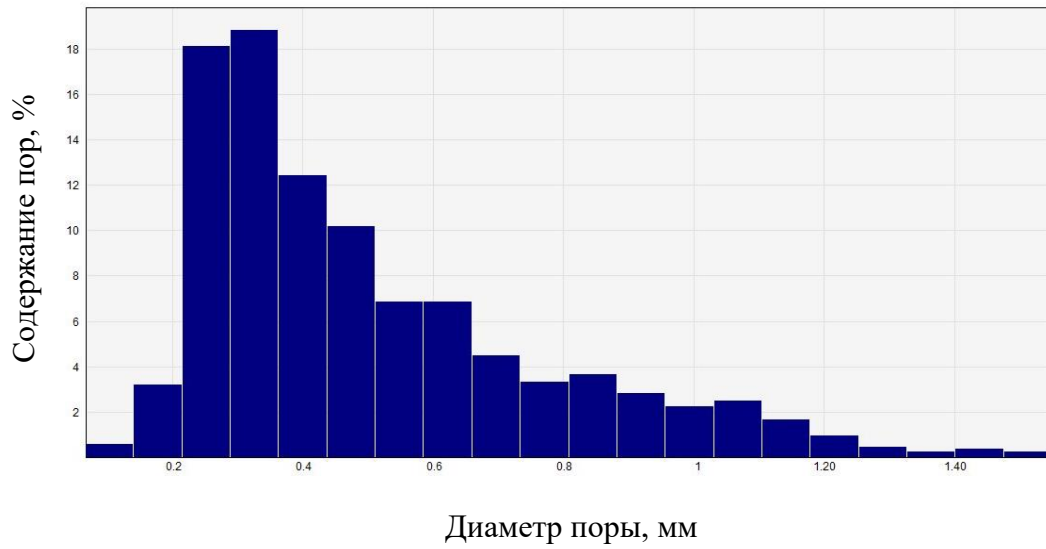


Рисунок 45 – Макроструктура образца газокерамики: а – нижняя часть; б – верхняя часть

а)



б)

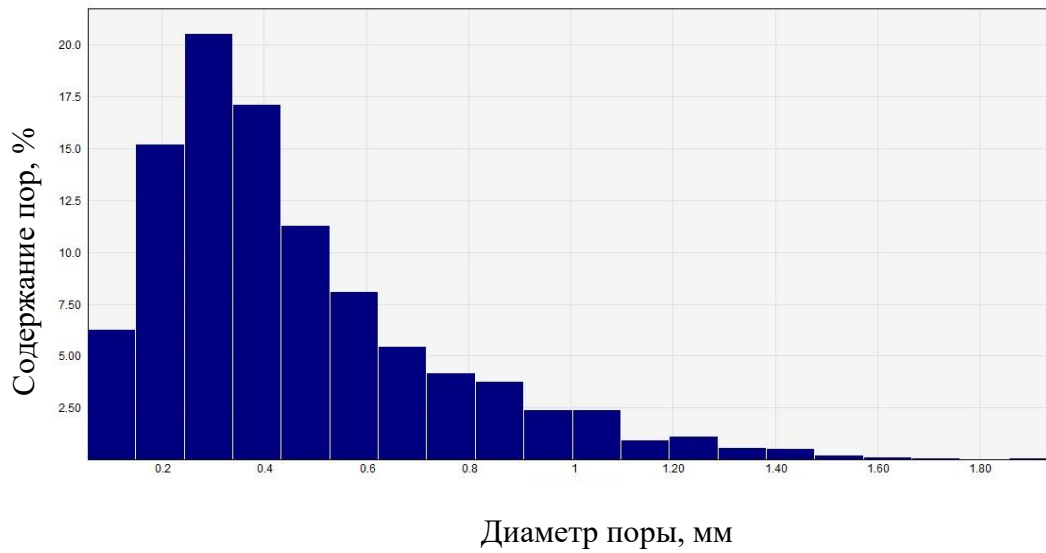
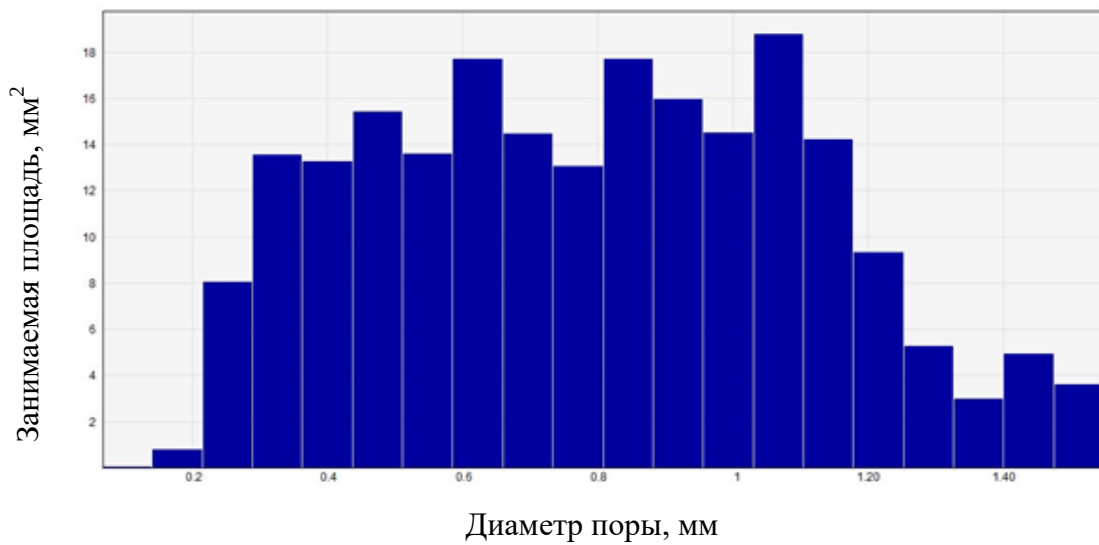


Рисунок 46 – Распределение пор по размерам: а – нижняя часть; б – верхняя часть

а)



б)



Рисунок 47 – Площадь, занимаемая порами разного размера: а – нижняя часть; б – верхняя часть

Описание результатов применительно к сечениям, отличающимся по высоте расположения в образце:

Нижняя часть.

Общая анализируемая площадь составляет $394,6 \text{ мм}^2$, основная масса пор имеет округлую или эллиптическую форму. Распределение пор по размерам характеризуется наличием максимума $0,3 \text{ мм}$, при этом максимум выражен отчетливо. По занимаемой площади преобладают поры в интервале от $0,3$ до $1,2 \text{ мм}^2$. Средняя толщина межпоровых перегородок равна $0,050 \text{ мм}$.

Верхняя часть.

Общая анализируемая площадь составляет $422,5 \text{ мм}^2$, основная масса пор имеет округлую или эллиптическую форму. Распределение пор по размерам характеризуется наличием максимума $0,32 \text{ мм}$, а максимум выражен ярко. По занимаемой площади преобладают поры в интервале от $0,3$ до $1,2 \text{ мм}^2$. Средняя толщина межпоровых перегородок – $0,047 \text{ мм}$.

Полученные данные говорят о незначительном увеличении размера пор и утончении межпоровых перегородок в верхней части образца, что позволяет сделать вывод о хорошей однородности макроструктуры газокерамики.

Совпадение фактора формы свидетельствует о сохранении формы пор по высоте образца, т.е. оседание вспученного сырца под собственным весом отсутствует.

4.5 Сорбционное увлажнение и теплопроводность газокерамики

К одним из главных критериев качества ячеистой керамики относятся теплопроводящие свойства материала и величина их приращения в условиях эксплуатации. Согласно действующим требованиям теплопроводность строительных материалов нормируется в сухом состоянии, а также при относительной влажности окружающего воздуха 80 и 97 %.

Теплопроводность строительного материала, в том числе и легкой керамики, является ярко выраженным структурно-чувствительным показателем.

Помимо параметров структуры существенное влияние на нее оказывает множество взаимообуславливающих и дополняющих факторов, сопровождающих процесс эксплуатации конструкций [115, 116]:

$$\lambda(t) = \lambda_0 - \Delta\lambda(t), \quad (56)$$

где λ_0 – теплопроводность керамики после изготовления, Вт/(м·°C);

$\Delta\lambda$ – изменение теплопроводности, которое возникает в процессе эксплуатации, Вт/(м·°C).

Для оценки сорбционной способности ячеистой керамики, полученной обжигом предварительно вспученной сырьевой массы на основе природного силицита [11], был поставлен эксперимент. Определение максимального сорбционного увлажнения образцов проводили по ГОСТ 24816-2014. Для этого из средней части образца легкой керамики отбирали фрагменты массой 100...120 г. Их помещали в сушильный шкаф с температурой 90 °C и высушивали до постоянной массы. Высушенный материал переносили в стеклянный эксикатор, на дне которого находился раствор серной кислоты с концентрацией, создающей относительную влажность воздуха (φ) 80 и 97 %. По разности масс материала в сухом состоянии и в состоянии равновесного влагосодержания определяли

влажность материала по массе. Результаты экспериментов приведены на рисунке 48 и 49.

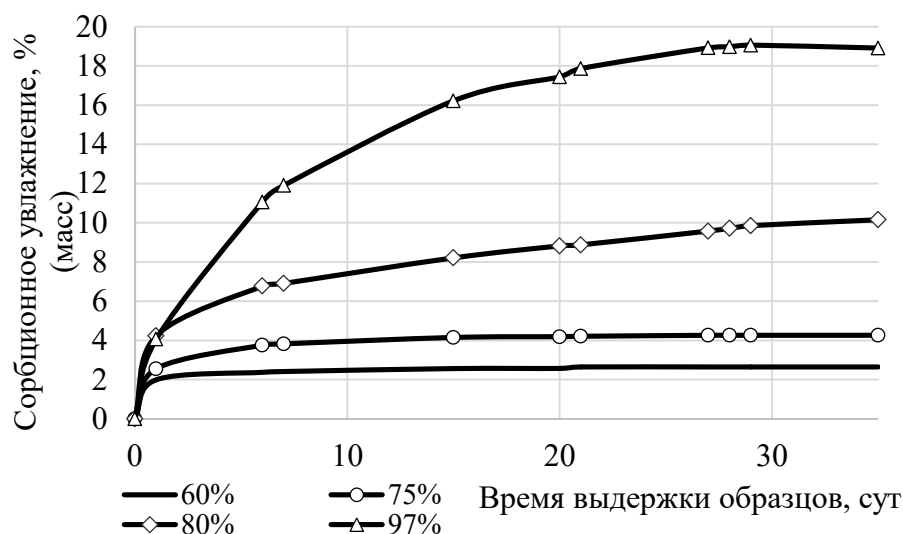


Рисунок 48 – Влияние относительной влажности окружающего воздуха на величину сорбционного увлажнения керамики

Анализ данных позволяет сделать вывод, что максимальное сорбционное увлажнение ячеистой керамики после экспозиции в течение 35 суток при относительной влажности воздуха 97 % составляет 19 %.

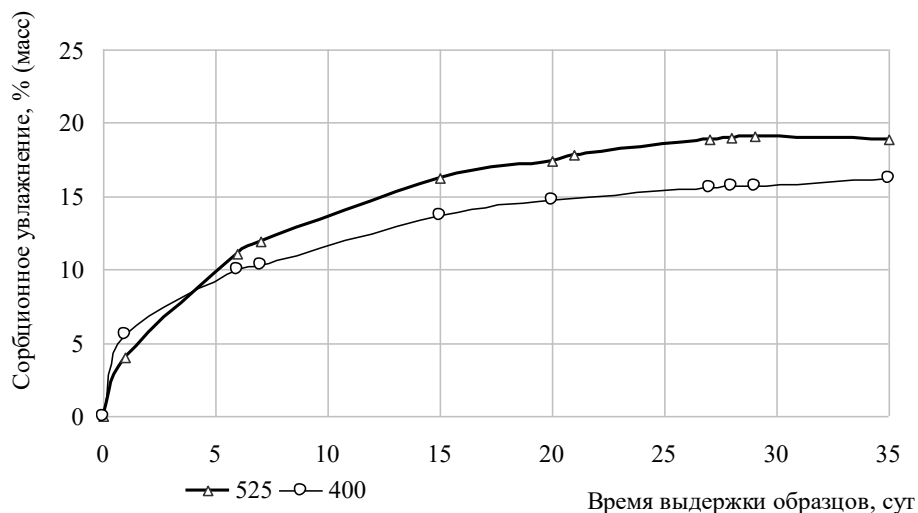


Рисунок 49 – Сорбционное увлажнение ячеистой керамики различной плотности ($\varphi = 97\%$)

По полученным значениям влажности и соответствующим им значениям теплопроводности было рассчитано значение приращения теплопроводности на 1 % влажности материала (ГОСТ Р 55338-2012) [117]:

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda_w - \lambda_0}{w}, \quad (57)$$

где λ_0 и λ_w – соответственно, теплопроводность газокерамики в сухом и увлажненном состоянии, Вт/(м·°C).

Согласно данным, полученным в ходе экспериментальных измерений теплопроводности, установлено следующее соотношение между влажностью и коэффициентом теплопроводности исследуемого материала:

- при $w = 0 \%$ $\lambda = 0,0925$ Вт/(м·°C);
- при $w = 75 \%$ $\lambda = 0,1189$ Вт/(м·°C);
- при $w = 80 \%$ $\lambda = 0,1374$ Вт/(м·°C).

После подстановки в уравнение (57) расчетное значение средней величины $\Delta\lambda$ составило 0,00528 Вт/(м·°C).

Материал, эксплуатируемый при повышенных значениях относительной влажности ($\varphi = 97 \%$), характеризуется усложненными кривыми сорбции, которые имеют три периода: № 1 (0...12 %) – интенсивное приращение; № 2 (12...17 %) – постоянной скорости; (17...19 %) – затухающей скорости.

Проведенные испытания показали, что зависимость коэффициента теплопроводности силицитовой керамики от ее увлажнения имеет нелинейный вид и по ходу протекания процесса во многом аналогична сорбционному увлажнению: на первой стадии приращение величины существенно выше, чем на последующих [12].

В этой связи появляется необходимость корректировки приведённой ниже линейной зависимости с учетом более сложного влияния объемной влажности на теплопроводность ячеистой керамики:

$$\lambda_w = \lambda_0 \cdot (1 + \Delta\lambda^0 \cdot 0,01w_0), \quad (58)$$

где $\Delta\lambda^0$ – приращение коэффициента теплопроводности на 1 % объемной влажности, Вт/(м·°C);

w_0 – влажность материала, % по объему.

С целью корректного описания закономерности изменения теплопроводящих свойств требуется более детально рассмотреть особенности

формирования тонких слоев воды на поверхности пор силицитовой газокерамики. Исходя из представления о мозаичности поверхности кристаллов керамической матрицы, на границе с водной пленкой находятся катионы K^+ , являющиеся полюсами пакетных диполей K^+-OH – с электрическим дипольным моментом $P = 18 D$ (D – дебай). Они создают в пленке электрическое поле напряженностью в первом монослое воды ($\varepsilon = 1$, $r = 0,35$ нм) [118]:

$$E = \frac{2P}{4\pi \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot r^3}. \quad (59)$$

Под действием электрического поля молекулы воды ориентируются нормально к поверхности кристаллов, формируя прочный адсорбционно-связанный слой, отличающейся от структуры объемной воды, формируемой водородными связями между молекулами. Из-за сильного электрического поля молекулы связанной воды малоподвижны, а водородные связи деформированы и существенно ослаблены. Ранее в [119] было установлено, что теплопроводность пленок воды, находящихся в кристаллах, на 1,5 порядка больше, чем у объемной воды.

Уточнение зависимости, приведенной в уравнении (58), было получено в результате анализа особенности прохождения теплового потока по макроструктуре газокерамики. Предполагалось, что тонкопленочная адсорбционная влага, сосредоточенная на внутренней поверхности пор, формирует дополнительный высокотеплопроводный элемент. В этой связи расчет разбит на два этапа [12]:

1. Рассчитывается теплопроводность первого компонента рассматриваемой системы в виде подсистемы «воздух+адсорбированная влага»

$$\lambda_{comp.1} = \frac{k \cdot \lambda_w \cdot \lambda_{air}}{\lambda_{air} \cdot (1 - \sqrt[3]{V_{air}}) + k \cdot \lambda_w \cdot \sqrt[3]{V_{air}}} \cdot \sqrt[3]{V_{air}^2} + k \cdot \lambda_{air} \cdot \left(1 - \sqrt[3]{V_{air}^2}\right), \quad (60)$$

где k – коэффициент, учитывающий увеличение теплопроводности связанной воды ($k \approx 6$);

V_{air} и V_w – относительное содержание воздуха и воды в ячейке материала;

λ_w и λ_{air} – теплопроводность тонкоплёночной влаги и сухого воздуха, кг/м.

Для материалов в пределах сорбционного увлажнения 0...12 % (по объему) значение коэффициента k определялось методом наименьших квадратов с использованием экспериментальных данных [12].

2. Представляя увлажненную газокерамику в виде системы «первый компонент+керамическая матрица», вычисляется эффективная теплопроводность увлажненной керамики:

$$\lambda_{cel.mat.} = \frac{\lambda_{matr.} \cdot \lambda_{comp.1}}{\lambda_{comp.1} \cdot (1 - \sqrt[3]{P_{sum}}) + \lambda_{matr.} \cdot \sqrt[3]{P_{sum}}} \cdot \sqrt[3]{P_{sum}^2} + \lambda_{matr.} \cdot (1 - \sqrt[3]{P_{sum}^2}), \quad (61)$$

где P_{sum} – общая пористость газокерамики, отн. ед. ($P_{sum} = 1 - \frac{\rho_m}{\rho}$);

$\lambda_{matr.}$ – теплопроводность матричного материала, Вт/(м·°C);

ρ_m и ρ – средняя и истинная плотность материала, кг/м³.

На рисунке 50 представлена экспериментальная (1) и расчетная зависимость теплопроводности ячеистого материала (2), полученная по уравнению (61).

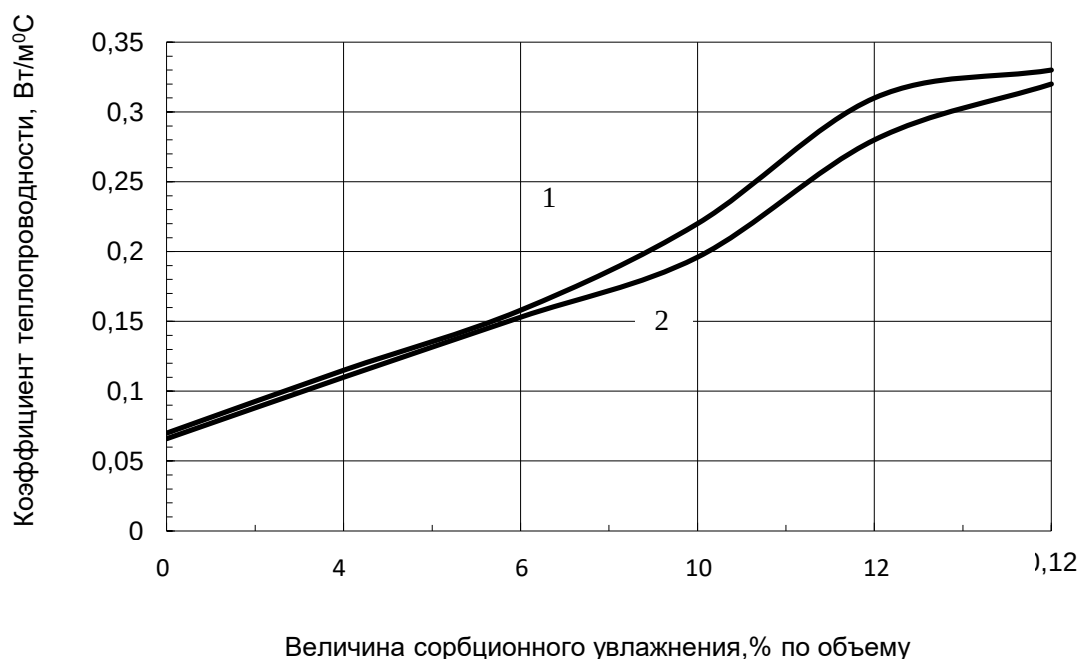


Рисунок 50 – Зависимость коэффициента теплопроводности газокерамики от сорбционного увлажнения: 1 – экспериментальная; 2 – расчетная

Анализ графиков показывает достаточную сходимость экспериментальных и расчетных данных, полученных по модели с учетом нелинейности величины приращения коэффициента теплопроводности воды.

Сохранение теплоизолирующей способности изделий из силицитовой керамики в процессе эксплуатации возможно при снижении величины сорбционного увлажнения материала. Это достигалось за счет введения в базовый состав химических веществ Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$, Na_2SiO_3 , насыщающих сырьевую массу легкоплавкими оксидами Na_2O , K_2O , B_2O_3 . Образование низкотемпературной эвтектики приводит к формированию развитой стекловидной фазы с минимальной сорбцией к водяному пару (рисунок 51).

Структурообразующие процессы, протекающие при синтезе стекла в структуре силицитовой матрицы, были описаны в разделе 3.3. Результаты расчета показывают, что введение 3,0...5,5 % модификаторов приводит к образованию в процессе обжига силикатного расплава в количестве 8...27 %.

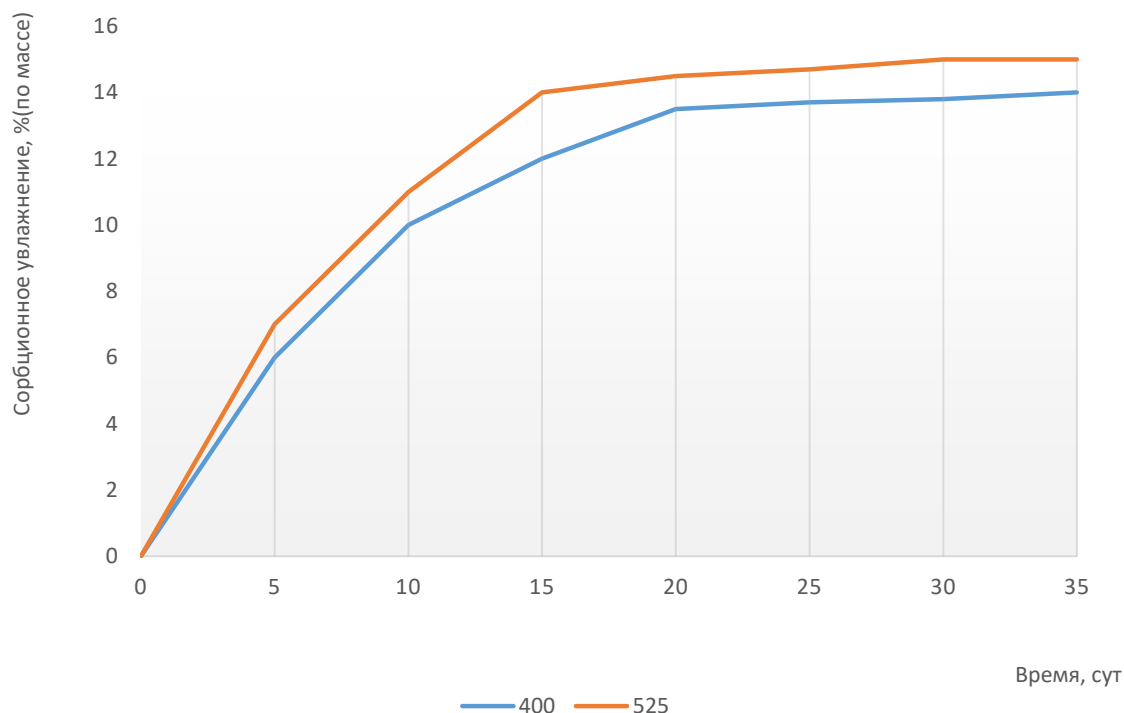


Рисунок 51 – Сорбционное увлажнение модифицированной силицитовой керамики ($\varphi = 97 \%$)

Как видно из графиков на рисунке 51, этого количества оказалось вполне достаточно для существенного (на 15...20 %) улучшения сорбционных свойств керамики.

4.6 Оптимальные рецептуры составов и свойства разработанных материалов

Составы разработанных материалов приведены в таблице 20. Сравнительные характеристики разработанного материала и промышленных аналогов указаны в таблице 21.

Таблица 20 – Составы разработанной газокерамики

№ состава	Расход компонентов (кг) на 1 м ³ материала плотностью 450...470 кг/м ³					
	Опока	В/Т	Корректирующие добавки*			Пергид- роль 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

Внешний вид образцов вспученного сырца и обожженной газокерамики, изготовленных из трепеловидно-кремнистых разновидностей опочных пород, показан рисунке 52.



Рисунок 52 – Образцы ячеистого материала из природных силицитов: слева – керамика; справа – сырец

Таблица 21 – Сравнительные характеристики разработанного материала и промышленных аналогов

Материалы	Свойства керамики (сырца)						
	Средняя плотность, кг/м ³	R _{сж} , МПа	Теплопроводность, Вт/(м·°C)	Сорбция (при φ=97 %), %	Мрз	Предельная температура эксплуатации, °C	Усадка, %
	Разработанные составы						
Газо- керамика	450...500	1,3...1,4 (0,35...0,4)	0,095...0,1	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....11 00	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 (автоклавный)**	400...450	1,0...1,5	0,090	18	НН ***	350...400	НН

*по данным НИИСФ (г.Москва); ** по данным [84]; *** НН – не нормируется

Анализ данных таблицы 21 показал, что при сравнительно равных теплозащитных характеристиках силицитовая газокерамика обладает рядом преимуществ по сравнению с аналогами: высокая относительная прочность, морозостойкость и температура применения.

Выводы по главе 4

1. Максимальное сорбционное увлажнение газокерамики на основе природных силицитов не превышает 20 %. Введение флюсующих добавок (сода,

бура, бой тарного стекла) в базовый состав снижает сорбционное увлажнение керамики на 15...20 %.

2. Средняя величина приращения коэффициента теплопроводности на 1 % сорбционного увлажнения для силицитовой газокерамики $5,28 \cdot 10^{-3}$ Вт/(м·°С). При расчете теплопроводности газокерамики необходимо учитывать существенное увеличение теплопроводности адсорбционно-связанной влаги ($k = 6$).

3. По показателю теплопроводности пористая силицитовая керамика превосходит существующие промышленные аналоги из традиционной глины.

4. Введение в состав сырьевой смеси 10 % боя тарного или оконного стекла позволяет увеличить прочность керамики по сравнению с базовым составом на 20 % и снизить водопоглощение до 35 %.

5. На примере опочного сырья доказано, что микропористые природные силициты обладают комплексом необходимых характеристик, обуславливающих их использование в качестве минеральной основы для производства керамических материалов с пористой структурой, формируемой по технологии «холодного» вибровспенивания.

6. Разработанная газокерамика имеет качественную однородную макроструктуру, которая характеризуется следующими параметрами ячеек [верх (низ) образца]: максимальный диаметр – 0,3 (0,32) мм; площадь – $0,3 \dots 1,2$ мм²; средняя толщина перегородок – 0,504 (0,471) мм.

Глава 5 Технология изготовления силицитовой газокерамики

5.1 Компоновочная схема производства газокерамики

С учетом результатов проведенных исследований и методологии получения образцов материала в условиях строительной лаборатории промышленная технологическая линия по производству силицитовой газокерамики должна включать следующие основные технологические этапы [120]:

1. Подготовка природного компонента;
2. Подготовка газообразователя и модификаторов;
3. Дозировка и смешивание компонентов с образованием гомогенной шликерной массы;
4. Заливка шликера по формам и его вибровспенивание;
5. Созревание и резка пористого сырца;
6. Сушка пористого сырца;
7. Обжиг и охлаждение газокерамики;
8. Калибрование изделий, отбор контрольных образцов;
9. Испытание материала в заводской лаборатории;
10. Маркировка, упаковка и складирование изделий в соответствии с их плотностью.

Принципиальная технологическая схема производства газокерамических блоков представлена на рисунке 53.

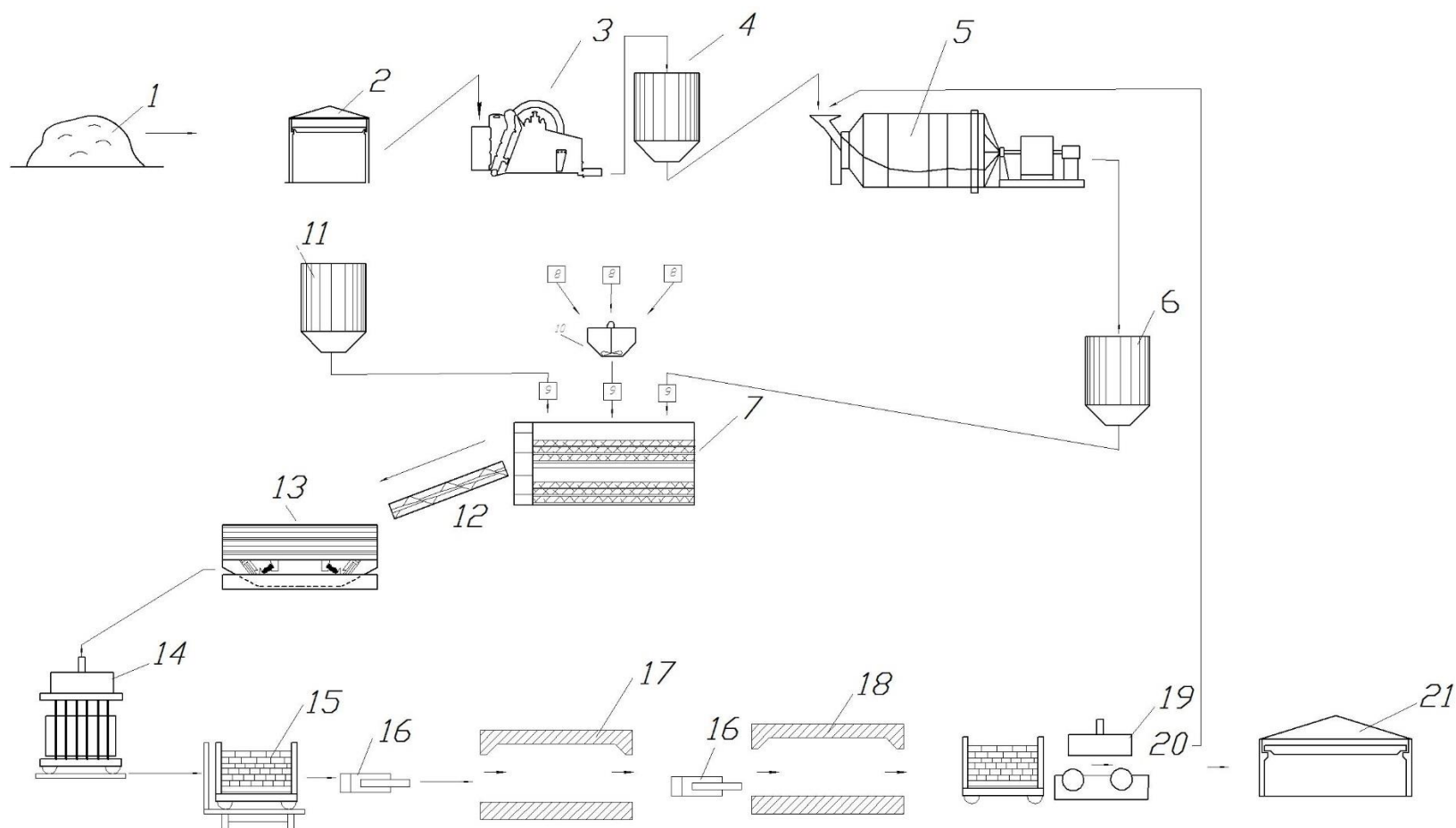


Рисунок 53 – Технологическая схема участка по производству газокерамических блоков из опочного сырья: 1 – карьер опоки; 2 – закрытый склад опоки; 3 – щековая дробилка; 4 – бункер запаса; 5– барабанно-шаровая мельница с блоком сушки; 6 – бункер для порошка опоки; 7 – стержневой смеситель; 8 – газообразователь и модификаторы; 9 – узел дозирования; 10 – пропеллерная мешалка; 11 – бак для воды; 12 – винтовой питатель; 13 – виброплощадка с формой; 14 – резка изделий; 15 – печная вагонетка; 16 – толкатель вагонетки; 17 – туннельная сушиллка; 18 – туннельная печь; 19 – калибрование изделий; 20 – шамот; 21 – склад готовой продукции

Описание схемы производства (нумерация производственного оборудования принята по рисунку 53). Трепеловидные и кремнистые разновидности опочного сырья хранятся в отдельных конусах или буртах (2) и подаются на дальнейшую обработку поочередно в соотношении, рекомендуемом заводской лабораторией на основании испытаний. Если карьерная влажность не превышает 15...20 %, то опочная порода подается ленточным транспортером из конусов хранения в щековую камнедробилку (3) для начального измельчения.

Опочный щебень размером 10...15 мм и отсеvy посредством нории поступают в силос (4), откуда ящичным питателем дозируются в шаровую мельницу (5), где происходит сушка и окончательный помол сырья. Сушку опоки проводят до достижения 5...8 % влажности по массе. Помол осуществляют до удельной поверхности частиц не менее 6000...7000 см²/г. Полученный минеральный порошок направляется в силос запаса (6).

Приготовление смеси осуществляется в стерневом смесителе (7), где минеральный компонент смешивается с предварительно отдозированными количествами воды, газообразователя и модификаторов. Перемешивание шликера осуществляется в течение 5...8 мин. Расход материалов на 1 м³ опочных газокерамических блоков приведен в таблице 22.

Таблица 22 – Расход сырьевых материалов на 1 м³ газокерамических изделий

Марка изделий**	Расход материалов*		
	Опока, кг	Пергидроль, л	Na ₂ CO ₃ , кг
ЛК-450/1,4	400	12,3	4,95
ЛК-500/3,5	500	13,6	5,5
ЛК-600/4,5	600	15	6,05

* расход компонентов дан с учетом потерь 10%. ** цифры в маркировке: первая – плотность кг/м³, вторая – прочность на сжатие, МПа.

Из смесителя приготовленная шликерная масса разливается в формы, установленные на виброплощадке (13). Процесс вибровспучивания осуществляется в течение 3...5 мин.

Согласно экспериментальным данным пористый сырец, отформованный в лаборатории в виде образцов-кубов ($100 \times 100 \times 100$ мм), набирал распалубочную прочность в течение двух часов.

В среднем после распалубки пористый сырец заводских размеров созревает в течение 24 часов в воздушно-сухих условиях, а затем направляется на сушку до влажности 8...10 % в противоточную туннельную сушилку (17). Для блоков плотностью 550 кг/м^3 расчетное время сушки равно 23,2 ч, а для сырца плотностью 1100 кг/м^3 – 50,2 ч (см. раздел 5.2).

Высушенный полуфабрикат обжигается в печах (18) с изотермической выдержкой при температуре 950...980 °С в течение 52 часов. Для придания окончательной геометрической формы газокерамические блоки пропускают через четырехсторонний фрезерный станок (19).

5.2 Определение критической влажности сырца. Расчет продолжительности сушки

Процесс сушки силицитовой газокерамики включает сложные и взаимозависимые явления, определяемые особенностями тепло- и массообмена между поверхностью материала и агентом сушки. Параметры этого процесса определяются следующими основными факторами (в скобках указаны влияющие параметры) [121, 122]:

- скорость перемещения влаги внутри материала (вагопроводность и особенности капиллярно-пористой структуры);
- скорость влагоотдачи материала в окружающую среду (режим сушки, наличие и скорость принудительной циркуляции агента);
- усадочные напряжения, обусловленные неравномерным распределением влажности внутри материала (начальная и конечная влажность, упругопластические свойства).

Процесс сушки сырца делится на три периода: начальный прогрев – I, постоянной – II и падающей – III скоростей сушки.

В I периоде шликер прогревается до температуры агента сушки. Основное тепло расходуется на подогрев массы, при этом ее влажность практически не меняется по причине разнонаправленности градиентов влажности и температуры. В конце этого периода устанавливается тепловое равновесие между количеством тепла, поглощаемым сырцом, и расходом тепла на испарение влаги.

На второй стадии влага, поступающая из более влажной сердцевины, испаряется с поверхности изделий. В этот период скорость сушки постоянна и численно равна скорости испарения влаги с поверхности изделия. С удалением влаги из материала происходит его усадка, сопровождающаяся усадочными деформациями. Для предотвращения появления усадочных трещин скорость сушки газокерамики должна соответствовать величине ее влагопроводности.

При достижении пористым сырцом критической влажности ($W_{кр}$) усадка поверхностных слоев прекращается, и дальнейшая сушка вызывает только увеличение пористости изделия. С этого момента начинается период падающей скорости сушки, при котором объем удаляющейся воды соответствует объему вновь образованных пор, т.е. происходит удаление свободной воды при неизменном объеме сырца.

При достижении поверхностью материала равновесной влажности скорость сушки становится равной нулю и удаление влаги из материала прекращается. Величина равновесной влажности зависит от сорбционных свойств сырца и параметров агента сушки. В дальнейшем опасность появления трещин по причине неравномерной усадки практически исключается, поэтому скорость сушки увеличивается за счет применения более жестких режимов.

Суммарная продолжительность сушки $\tau_{суш}$ (ч) складывается из трех составляющих:

$$\tau_{суш} = \tau_{суш.1} + \tau_{суш.2} + \tau_{суш.3}, \quad (62)$$

где $\tau_{суш.1}$ — продолжительность прогрева, ч;

$\tau_{суш.2}$ — продолжительность сушки в период усадки, ч;

$\tau_{суш.3}$ — продолжительность сушки после усадки, ч.

Согласно данным [13, 123, 124] продолжительность прогрева $\tau_{\text{суш.1}}$, (ч) можно принять равной:

$$\tau_{\text{суш.1}} = 0,5h \cdot \tau_h, \quad (63)$$

где h – толщина образца, см;

τ_h – время начального прогрева материала на 1 см, ч.

Аналогично для продолжительности сушки на втором этапе $\tau_{\text{суш.2}}$, ч:

$$\tau_{\text{суш.2}} = \frac{G(W_H - W_{\text{кр}})}{100 \cdot S \cdot g_{m.1}}, \quad (64)$$

где G – вес абсолютно сухого изделия, кг;

W_H – начальная влажность, %;

$W_{\text{кр}}$ – влажность, соответствующая концу усадки, %;

$g_{m.1}$ – допустимая скорость сушки, кг/(м²·ч);

S – общая поверхность кирпича, м².

Продолжительность сушки на третьем этапе до конечной влажности $\tau_{\text{суш.3}}$, ч:

$$\tau_{\text{суш.3}} = \frac{G(W_{\text{кр}} - W_K)}{100 \cdot S \cdot g_{m.2}}, \quad (65)$$

где $g_{m.2}$ – допустимая скорость сушки, кг/(м²·ч);

W_K – конечная влажность, %.

Экспериментально установлено, что при температуре $t_c = 40$ °С и относительной влажности агента сушки $\phi_c = 65...70$ % плотность силицитовой керамики несущественно влияет на время начального прогрева. Для технологических расчетов можно принять $\tau_h \approx 0,8$ ч.

Результаты лабораторных испытаний показали, что:

1. Для пористых шликеров ($\rho_m = 550$ кг/м³) с начальной влажностью $W_H = 63$ %, высушиваемых до конечной влажности $W_K = 8...10,0$ %, искомые параметры составили: критическая влажность $W_{\text{кр}} = 41...43$ %; допустимые скорости сушки $g_{m.1} = 0,17$ кг/(м²·ч) и $g_{m.2} = 0,45$ кг/(м²·ч);

2. Для плотных шликеров ($\rho_m = 1100...1200$ кг/м³; $W_H = 63$ %; $W_K = 8...10$ %) искомые параметры составили: $W_{\text{кр}} = 42,5$ %, $g_{m.1} = 0,17$ кг/(м²·ч), $g_{m.2} = 0,38$ кг/(м²·ч).

Расчетная суммарная продолжительность сушки силицевого сырца с размерами $250(\pm 5) \times 120(\pm 4) \times 65(\pm 3)$ мм составит:

- при плотности 550 кг/м^3 – $\tau_{\text{суш}} = 23,2 \text{ ч}$;
- при плотности 1100 кг/м^3 – $\tau_{\text{суш}} = 50,2 \text{ ч}$.

Лабораторный режим сушки газокерамики представлен на рисунке 54.

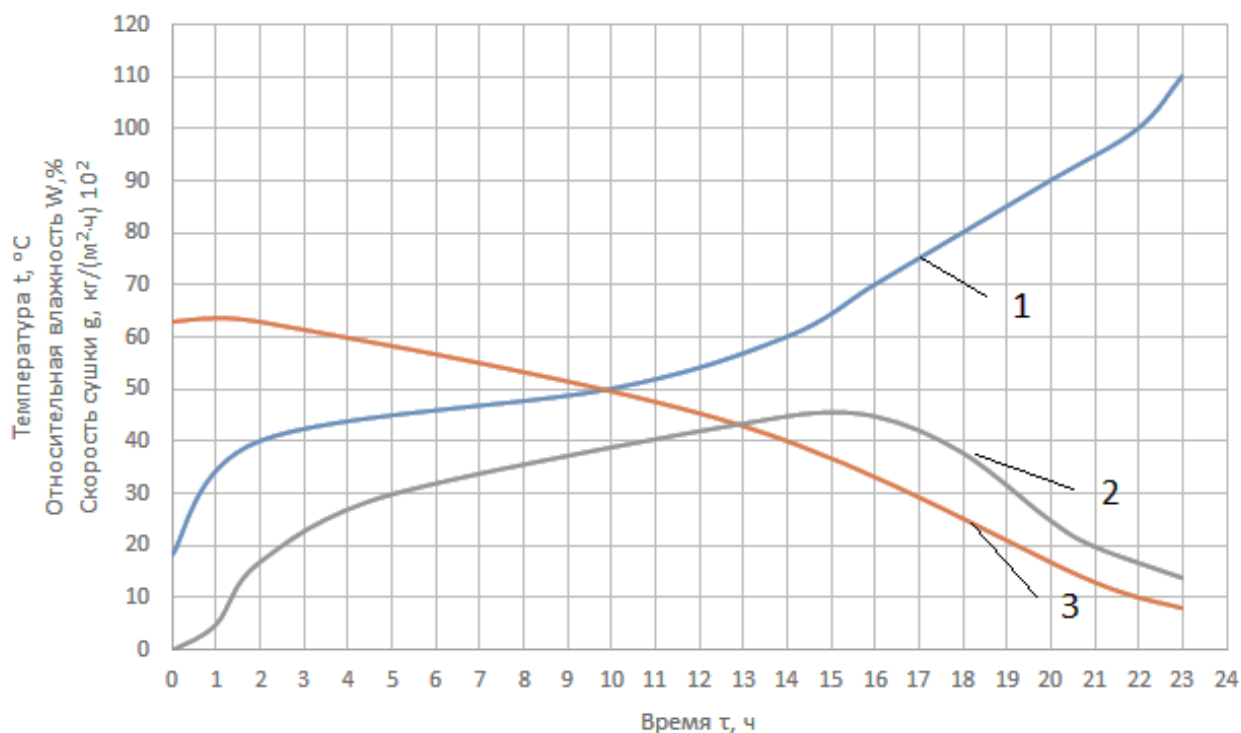


Рисунок 54 – График режима сушки сырцовых масс плотностью 550 кг/м^3 :
 1 – температура материала; 2 – скорость сушки; 3 – относительная влажность материала

При сушке изделий, отличающихся по размерам и форме, полученные экспериментально-расчетные данные требуют уточнения.

5.3 Расчет продолжительности обжига газокерамики

Согласно проведенным технологическим испытаниям требуемое качество газокерамики обеспечивается, если применять ступенчатый график обжига пористого сырца, который включает периоды со следующими критическими температурами:

- быстрый нагрев до $600 \text{ }^\circ\text{C}$;

- изотермическая выдержка при 600 °С в течение 3...4 часов;
- быстрый нагрев до 950 °С;
- выдержка при 950 °С в течение 3... 4 часов;
- охлаждение до 20 °С.

Расчет продолжительности обжига для газокерамических блоков размерами 250×120×65 мм выполнен по методикам, изложенным в работах [123...125].

В расчетах исходили из следующих данных: влажность сырца – $W = 8,0 \%$; масса сухого блока газокерамики плотностью 550 кг/м³ равна $G = 1,0725$ кг.

1) Нагрев до 100 °С:

Количество испаряемой влаги $G_{\text{вл}}$, кг:

$$G_{\text{вл}} = G \cdot W, \quad (66)$$

$$G_{\text{вл}} = 1,0725 \cdot 0,08 = 0,0858.$$

Активная поверхность теплообмена и испарения газокерамики S , м²:

$$S = 2 \cdot h \cdot l + 2 \cdot b \cdot h + b \cdot l, \quad (67)$$

$$S = 2 \cdot 0,065 \cdot 0,25 + 2 \cdot 0,12 \cdot 0,065 + 0,12 \cdot 0,25 = 0,0781.$$

Количество влаги, приходящейся на 1 м² активной поверхности G_s , кг/м³:

$$G_s = \frac{G_{\text{вл}}}{S}, \quad (68)$$

$$G_s = \frac{0,0858}{0,0781} = 1,098..$$

При скорости испарения влаги $g_{m.2} = 0,45$ кг/(м²·ч) с активной поверхности время τ_1 (ч), необходимое для нагрева до 100 °С, составляет:

$$\tau_1 = \frac{G_s}{g_{m.2}}, \quad (69)$$

$$\tau_1 = \frac{1,098}{0,45} = 2,44.$$

2) Период нагрева от 100 °С до 600 °С

Определяем допустимую скорость подъема температуры $v_{\text{дон}}$, °С/ч:

$$v_{\text{дон}} = \frac{\Delta t_{\text{дон}} \cdot a}{(100 \cdot 0,5 \cdot h)^2}, \quad (70)$$

где $\Delta t_{\text{дон}}$ – максимально допустимая разность температур в теле изделия при его нагреве или охлаждении, °C;

a – коэффициент температуропроводности материала, м²/ч.

Принимая $a = 17,8$ м²/ч, и $\Delta t_{\text{дон}} = 85$ °C [121], получим:

$$v_{\text{дон}} = \frac{17,8 \cdot 85}{(100 \cdot 0,06)^2} = 42,03.$$

Время нагрева в известном интервале температур равно $\tau_{\text{обж.2}}$, ч:

$$\tau_{\text{обж.2}} = \frac{t_2 - t_1}{v_{\text{дон}}}, \quad (71)$$

где t_1 и t_2 – температура в начале и конце интервала, °C.

$$\tau_{\text{обж.2}} = \frac{600 - 100}{42,03} = 11,62.$$

3) Время выдержки при температуре 600 °C, $\tau_{\text{обж.3}}$, ч:

$$\tau_{\text{обж.3}} = 700 \cdot h^2, \quad (72)$$

$$\tau_{\text{обж.3}} = 700 \cdot 0,06^2 = 2,52.$$

4) Период нагрева от 600 °C до 950 °C.

Принимая для этого периода $\Delta t_{\text{дон}} = 65$ °C [123], получим $v_{\text{дон}}$, °C/ч:

$$v_{\text{дон}} = \frac{17,8 \cdot 65}{(100 \cdot 0,06)^2} = 32,14.$$

Время нагрева $\tau_{\text{обж.4}}$, ч:

$$\tau_{\text{обж.4}} = \frac{950 - 600}{32,14} = 10,89.$$

5) Время выдержки при конечной температуре $\tau_{\text{обж.5}}$, ч:

$$\tau_{\text{обж.5}} = 700 \cdot 0,06^2 = 2,52.$$

6) Охлаждение в интервале температур от 950 °C до 800 °C при значении $\Delta t_{\text{дон}} = 35$ °C [123] $v_{\text{дон}}$, °C/ч:

$$v_{\text{дон}} = \frac{17,8 \cdot 35}{(100 \cdot 0,06)^2} = 17,03. \quad (73)$$

Время охлаждения $\tau_{\text{обж6}}$, ч:

$$\tau_{\text{обж6}} = \frac{950 - 800}{17,03} = 8,81.$$

7) Охлаждение в интервале температур от 800 °C до 50 °C при $\Delta t_{\text{дон}} = 110$ °C $v_{\text{дон}}$, °C/ч:

$$v_{\text{дон}} = \frac{17,8 \cdot 110}{(100 \cdot 0,06)^2} = 54,4.$$

Время охлаждения $\tau_{\text{обж7}}$, ч:

$$\tau_{\text{обж7}} = \frac{800 - 50}{54,4} = 13,8.$$

8) Общая продолжительность обжига равна суммарному времени нагрева, выдержки и охлаждения $\tau_{\text{обж}}$, ч:

$$\tau_{\text{обж}} = \tau_{\text{обж1}} + \tau_{\text{обж2}} + \dots + \tau_{\text{обжи}}, \quad (74)$$

$$\tau_{\text{обж}} = 2,44 + 11,62 + 2,52 + 10,89 + 2,52 + 8,81 + 13,8 = 52,6.$$

Таким образом, по оптимальному режиму обжига, рассчитанному на основе допустимой разницы температур в изделии при его нагреве и охлаждении, установлено, что общая продолжительность обжига составляет не более 52,6 ч.

5.4 Расход тепловой энергии на обжиг газокерамики

Определение расхода тепловой энергии на обжиг силицитовой газокерамики проводили согласно методике теплового расчета, разработанной для керамических изделий из традиционной глины. Расчет предусматривает раздельное вычисление теплотерь для трех основных зон: подогрева, обжига и охлаждения.

1) Расчет зоны охлаждения

Приходные статьи баланса [123]:

– тепло обожженных изделий Q_1 , кВт:

$$Q_1 = P_{\text{час}} \cdot m_{\kappa} \cdot c_{\kappa} \cdot t_{\text{обж}} \cdot \frac{1}{3600}, \quad (75)$$

где $P_{\text{час}}$ – производительность по обжигу, шт./ч; $P_{\text{час}} = 4234$ шт./ч;

m_{κ} – масса обожженного изделия, кг; $m_{\kappa} = 1,098$ кг;

$t_{\text{обж}}$ – температура обжига, °C; $t_{\text{обж}} = 950$ °C;

c_{κ} – удельная теплоемкость газокерамики, кДж/(кг·°C).

$$c_{\kappa} = 0,837 + 0,000264 \cdot t_{\text{обж}},$$

$$c_{\kappa} = 0,837 + 0,000264 \cdot 950 = 1,1,$$

$$Q_1 = 4234 \cdot 1,098 \cdot 950 \cdot 1,1 \cdot \frac{1}{3600} = 1349,5.$$

– тепло, вносимое вагонетками из зоны обжига Q_2 , кВт:

$$Q_2 = \frac{P_{\text{час}}}{G_{\text{вз}}} \cdot m_{\text{вз}} \cdot c_{\text{вз}} \cdot (t_{\text{вз}} - t_{0\text{вз}}) \cdot \frac{1}{3600}. \quad (76)$$

где $G_{\text{вз}}$ – число вагонеток, шт; $G_{\text{вз}} = 2784$ шт.;

$m_{\text{вз}}$ – масса вагонетки, кг; $m_{\text{вз}} \approx 1200$ кг;

$c_{\text{вз}}$ – удельная теплоемкость материала вагонетки ($c_{\text{вз}} = 0,837 + 0,000264 \cdot t_{\text{вз}}$), кДж/(кг·°C);

$t_{\text{вз}}$ – температура вагонетки, °C; $t_{\text{вз}} = 950$ °C;

$t_{0\text{вз}}$ – начальная температура вагонетки, °C.

$$c_{\text{вз}} = 0,837 + 0,000264 \cdot 950 = 1,1,$$

$$Q_2 = \frac{4234}{2784} \cdot 1200 \cdot 1,1 \cdot (950 - 50) \cdot \frac{1}{3600} = 442,1.$$

Расходные статьи теплового баланса:

– вынос тепла выходящими изделиями Q_3 , кВт:

$$Q_3 = P_{\text{час}} \cdot m_{\kappa} \cdot c_{\kappa} \cdot t_{\kappa} \cdot \frac{1}{3600}, \quad (77)$$

где t_{κ} – конечная температура газокерамики, °C; $t_{\kappa} = 50$ °C;

c_{κ} – теплоемкость газокерамики при t_{κ} , кДж/(кг·°C).

$$c_{\kappa} = 0,837 + 0,000264 \cdot 50 = 0,8502,$$

$$Q_3 = 4234 \cdot 1,098 \cdot 50 \cdot 0,8502 \cdot \frac{1}{3600} = 54,9.$$

– вынос тепла вагонетками Q_4 , кВт:

$$Q_4 = \frac{P_{\text{час}}}{G_{\text{в}}} \cdot m_{\text{в}} \cdot c_{\text{в}} \cdot t_{\text{в}} \cdot \frac{1}{3600}, \quad (78)$$

где $t_{\text{вз}}$ – температура вагонетки на выходе из печи, °C;

$c_{\text{вз}}$ – удельная теплоемкость материала вагонетки, кДж/(кг·°C).

$$c_{\text{вз}} = 0,837 + 0,000264 \cdot 50 = 0,8502,$$

$$Q_4 = \frac{4234}{2784} \cdot 1200 \cdot 0,8502 \cdot 50 \cdot \frac{1}{3600} = 21,55.$$

Потери с охлаждающим воздухом.

Охлаждающий воздух, омывая газокерамику, аккумулирует тепло $Q_{\text{возд}}$, кВт:

$$Q_{\text{возд}} = Q_1 + Q_2 - Q_3 - Q_4 - Q_{\text{кл}}, \quad (79)$$

где $Q_{\text{кл}}$ – потери через кладку, кВт; $Q_{\text{кл}} = 113$ кВт.

$$Q_{\text{возд}} = 1349,5 + 442,1 - 54,9 - 21,55 - 113 = 1602,15.$$

2) Тепловой баланс зоны подогрева и обжига

Приходные статьи баланса:

– тепло горения топлива Q_1 , кВт:

$$Q_1 = Q_{\text{н}}^p \cdot B, \quad (80)$$

где $Q_{\text{н}}^p$ – теплотворная способность топлива, кДж/м³; $Q_{\text{н}}^p = 35471,6$ кДж/м³;

B – расход топлива (газа), м³/с.

$$Q_1 = 35471,6 \cdot B.$$

– тепло топлива физическое Q_2 , кВт:

$$Q_2 = c_m \cdot t_m \cdot B,$$

где t_m – температура топлива, °C; $t_m = 20$ °C;

c_m – теплоемкость топлива при t_m , кДж/(м³·°C).

$$c_m = 1,596,$$

$$Q_2 = 1,596 \cdot 20 \cdot B = 31,92 \cdot B.$$

– тепло загружаемого сырца Q_3 , кВт:

$$Q_3 = P_{\text{чac}} \cdot (m_c \cdot c_c + m_{\text{в}} c_{\text{в}}) \cdot t_m \cdot \frac{1}{3600}, \quad (81)$$

где m_c – масса абсолютно сухого сырца, кг; $m_c = 1,098$ кг;

c_c – удельная теплоемкость сырца, кДж/(м³·°C); $c_c = 0,83$ кДж/(м³·°C);

$m_{\text{в}}$ – масса влаги высушенного сырца, кг; $m_{\text{в}} = 0,0878$ кг;

$c_{\text{в}}$ – удельная теплоемкость воды, кДж/(м³·°C);

t_m – температура загружаемого материала, °C; $t_m = 30$ °C.

$$Q_3 = 4234 \cdot (1,098 \cdot 0,83 + 0,0878 \cdot 4,187) \cdot 30 \cdot \frac{1}{3600} = 45,13.$$

– тепло, вносимое вагонетками Q_4 , кВт:

$$Q_4 = \frac{P_{\text{чac}}}{G_{\text{в}}} \cdot m_{\text{в}} \cdot c_{\text{в}} \cdot t_{\text{в}} \cdot \frac{1}{3600},$$

где $t_{\text{в}}$ – температура вагонетки, °C; $t_{\text{в}} = 30$ °C;

$$c_{\text{в}} = 0,837 + 0,000264 \cdot 30 = 0,846,$$

$$Q_4 = \frac{4234}{2784} \cdot 1200 \cdot 0,846 \cdot 30 \cdot \frac{1}{3600} = 12,87 \text{ кВт}.$$

Тепло наружного воздуха, поступающего на горение Q_5 , кВт

$$Q_5 = L_{\text{в}} \cdot c_{\text{в}} \cdot t_{\text{в}} \cdot B, \quad (82)$$

где $L_{\text{в}}$ – действительный расход воздуха, нм³/нм³; $L_{\text{в}} = 11,4$ нм³/нм³;

$t_{\text{в}}$ – температура воздуха, расходуемого на горение, °C; $t_{\text{в}} = 20$ °C;

$c_{\text{в}}$ – теплоемкость воздуха, кДж/(м³·°C); $c_{\text{в}} = 1,29$ кДж/(м³·°C).

$$Q_5 = 11,4252 \cdot 1,29 \cdot 20 \cdot B = 294,77 \cdot B.$$

Итого приходные статьи Q , кВт:

$$Q = 35471,6 \cdot B + 31,92 \cdot B + 40,67 + 14,08 + 294,77 \cdot B = 54,75 + 35798,29 \cdot B.$$

Расходные статьи баланса.

Расход тепла на испарение влаги в сырце и нагрев водяных паров Q_1 , кВт:

$$Q_1 = P_{\text{час}} \cdot m_{\text{в}} \cdot [r + c_{\text{вн}} \cdot (t_{\text{нз}} - t_{\text{н}})] \cdot \frac{1}{3600}, \quad (83)$$

где $m_{\text{в}}$ – масса влаги высушенного сырца, кг; $m_{\text{в}} = 0,0878$ кг;

r – скрытая теплота парообразования, кДж/(кг·°C); $r = 2500$ кДж/(кг·°C);

$c_{\text{вн}}$ – теплоемкость водяных паров, кДж/(кг·°C); $c_{\text{вн}} = 1,97$ кДж/(кг·°C);

$t_{\text{нз}}$ – температура продуктов горения на выходе, °C; $t_{\text{нз}} = 150$ °C.

$$Q_1 = 4234 \cdot 0,0878 \cdot [2500 + 1,97 \cdot (150 - 20)] \cdot \frac{1}{3600} = 271,78.$$

Расход тепла на химические реакции Q_2 , кВт

$$Q_2 = P_{\text{час}} \cdot m_{\text{с}} \cdot n \cdot q_{\text{х}} \cdot \frac{1}{3600}, \quad (84)$$

где n – процентное содержание Al_2O_3 в опоке, %; $n \approx 2,0$ %;

$q_{\text{х}}$ – теплота, затраченная на химические реакции при обжиге 1 кг на каждый процент Al_2O_3 , кДж; $q_{\text{х}} = 20,9$ кДж.

$$Q_2 = 4234 \cdot 1,098 \cdot 2,0 \cdot 20,93 \cdot \frac{1}{3600} = 54,06.$$

Расход тепла на нагрев изделий до температуры обжига (из приходной части баланса зоны охлаждения) Q_3 , кВт:

$$Q_3 = 1136,39.$$

Расход тепла на нагрев вагонеток (приходная часть баланса зоны охлаждения) Q_4 , кВт:

$$Q_4 = 260,49.$$

Потери тепла через кладку $Q_{\text{кл}}$, кВт; $Q_{\text{кл}} = 130$ кВт.

Потери тепла с уходящими газами $Q_{\text{обм}}$, кВт:

$$Q_{\text{обм}} = B \cdot [V_{\text{нз}} + (\alpha_{\text{общ}} - 1) \cdot L] \cdot c_{\text{обм}} \cdot t_{\text{оз}}, \quad (85)$$

где $V_{\text{нз}}$ – выход продуктов горения, $\text{нм}^3/\text{нм}^3$; $V_{\text{нз}} = 12,4298$ $\text{нм}^3/\text{нм}^3$;

$\alpha_{общ}$ – средний коэффициент расхода воздуха, $\alpha_{общ} = 3$;

L – теоретический расход воздуха, $\text{нм}^3/\text{нм}^3$; $L = 9,52 \text{ нм}^3/\text{нм}^3$;

$c_{дым}$ – теплоемкость дымовых газов, $\text{кДж}/(\text{м}^3 \cdot ^\circ\text{C})$; $c_{дым} = 1,3724 \text{ кДж}/(\text{м}^3 \cdot ^\circ\text{C})$;

t_{∂_2} – температура дымовых газов, $^\circ\text{C}$; $t_{\partial_2} = 150 \text{ }^\circ\text{C}$.

$$Q_{дым} = B \cdot [12,4298 + (3-1) \cdot 9,52] \cdot 1,3724 \cdot 150 = 6474,26 \cdot B.$$

Суммарные расходные статьи равны Q , кВт:

$$Q = 271,78 + 54,06 + 1349,5 + 442,1 + 130 + 6474,26 \cdot B = 2247,44 + 6474,26 \cdot B.$$

Итоговый расход газа на туннельную печь определяли, приравнявая приходные и расходные статьи теплового баланса: $B = 269,2 \text{ м}^3/\text{ч}$

Данные по расчету теплового баланса печи сведены в таблицу 23.

Таблица 23 – Сводный тепловой баланс туннельной печи

№ п/п	Статьи теплового баланса	Количество тепла	
		кВт	%
	Приход тепла		
1	Тепло горения топлива	2653,3	96,98
2	Тепло топлива физическое	2,39	0,09
3	Тепло загружаемой газокерамики	45,13	1,65
4	Тепло вносимое вагонетками	12,87	0,47
5	Тепло воздуха, идущего на горение	22,05	0,80
	Итого	2735,74	100,00
	Расход тепла		
1	Расход на испарение и нагрев влаги	271,78	9,95
2	Расход на химические реакции	54,06	1,98
3	Потери с выходящими изделиями	54,9	2,01
4	Потери с выходящими вагонетками	21,55	0,79
5	Потери через кладку	243	8,9
6	Потери с уходящими газами	484,27	17,73
7	Потери тепла с охлаждающим воздухом (на сушило)	1602,15	58,67
	Итого	2730,87	100,00

Удельный расход газа $B_{y\partial}$, $\text{м}^3/\text{шт.}$:

$$B_{y\partial} = \frac{B}{P_{\text{час}}} = \frac{269,2}{4234} = 0,064. \quad (86)$$

Удельный расход газа для газокерамического изделия 2,5 раза меньше в сравнение с традиционным керамическим кирпичом [Приводится по 123].

5.5 Укрупненная оценка себестоимости производства газокерамики

Перечень укрупненных затрат на строительство завода по выпуску силицитовой газокерамики мощностью 30 млн шт. представлен в таблице 24.

Таблица 24 – Затраты на строительство завода по выпуску газокерамики

Расходная статья	Стоимость тыс. руб.
1. Строительство цеха:	
1.1. Проектно-конструкторские и научно-исследовательские работы	3798,2
1.2. Существующие здания и сооружения	10122
1.3. Основное технологическое оборудование	66386,6
1.4. Дополнительное технологическое и вспомогательное оборудование	11209,8
1.5. Туннельная печь, включая обжиговые вагонетки	29456
1.6. Строительно-монтажные работы по основному и вспомогательному технологическому оборудованию*	35176,4
1.7. Прочие работы, включая пуско-наладочные работы	3427,2
1.8. Приобретение оргтехники	210
Итого	159786,2
2. Разработка месторождения	
2.1. Проектно-изыскательские работы	571,2
2.2. Строительство дорог	3102,4
2.3. Приобретение строительных вагонов	1890
Приобретение автотранспорта, в том числе:	13638
- автомобиль КамАЗ 43255-6010-13 (3 шт.)	9000
- экскаватор ЕТ-14 (1 шт.)	2282
- бульдозер Б-170 (1 шт.)	2356
Итого	19201,6
3. Оборотные средства	
4. Приобретение материалов	387,8
5. Общие издержки	268,8
6. Затраты на управленческий персонал	1574,7
Общая сумма затрат	181219,1

* - приняты на уровне 30 %

Калькуляция себестоимости разработанной силицитовой керамики с учетом особенностей технологии ее изготовления представлена в таблице 25. Стоимость материалов, используемых при производстве, принята по ценам 2018 года.

Таблица 25 – Калькуляция себестоимости силицовой газокерамики плотностью 450 кг/м³ на 1000 шт.

Наименование затрат	Единица измерения	Цена за единицу измерения, руб.	Норма расхода на калькуляционную единицу	Затраты на калькуляционную единицу, руб.
1	2	3	4	5
Сырье и материалы:				
Природная опока	т	200	1,0725	214,5
Na ₂ CO ₃	т	15000	0,0107	160,5
Пергидроль	л	75	19	1425
Уголь	т	8000	0,00429	34,32
Итого	руб.			1834,32
Расход энергоресурсов:				
электроэнергии на технологические нужды	кВт/ч	4,0	320	1280
тепловой энергии на технологические нужды	м ³	5,6	64	358,4
электроэнергии на общехозяйственные нужды	кВт/ч	4,0	1,2	4,8
Расход тепловой энергии на общехозяйственные нужды	м ³	5,6	1,05	5,88
Итого	руб.			1649,08
Ремонт и содержание оборудования:				
Здания и сооружения (0,5 %)	руб.			0,5
По оборудованию (15 %)	руб.			3,74

Продолжение таблицы 25

1	2	3	4	5
Туннельные печи и вагонетки (0,8 %)	руб.			0,15
Итого				4,39
Фонд оплаты труда:				
Основная зарплата производственных рабочих	руб.			714
Дополнительная зарплата производственных рабочих	руб.			71,4
Отчисления на социальное страхование	руб.			254,2
Итого				1039,6
Амортизация основных фондов:				
Здания, туннельная печь (5,0 %)				1,9
Здания передвижные (10,0 %)				0,08
Оборудование (15 %)				3,74
Автодороги (6,3 %)				0,14
Самосвалы (16,7 %)				0,25
Экскаваторы (11,1 %)				0,1
Бульдозеры (10,0 %)				0,1
Итого				6,31
Заводская себестоимость				4533,7

На основе анализа данных в таблице 25 можно сделать вывод, что разработанные материалы являются экономически эффективными в сравнении с существующими аналогами. Так стоимость блоков из пористой керамики торговой марки Porotherm с размерами $250 \times 120 \times 140$ мм составляет 15...18 руб./шт. (см. раздел 1). Себестоимость блоков из разработанной газокерамики с размерами $250 \times 120 \times 65$ мм равна 4,53 руб./шт., с учетом налогов и расходов на маркетинг она повысится до 6...7 руб./шт. Стоимость изделий из разработанных материалов, приведенная к размерам блокам Porotherm, составляет 13...15 руб./шт. Таким образом экономический эффект при замене 1 тыс. промышленных изделий на разработанную газокерамику составит 2...3 тыс. рублей.

Апробация полученных результатов в промышленных условиях осуществлялась на предприятии ООО «Мой дом». Акт опытно-производственного апробирования разработанных газокерамических изделий на основе силицитовых пород приведен в приложении А.

Выводы по главе 5

1. Рассчитаны технико-экономические показатели и разработана технологическая схема производства газокерамики на основе опочных пород.
2. Установлено, что разработанные составы являются экономически эффективными в сравнении с существующими аналогами: минимальная относительная экономия по стоимости при использовании разработанной газокерамики составляет 14...20 %.
3. Выполнена оценка удельного расхода газа для термической обработки газокерамики ($0,064 \text{ м}^3/\text{шт.}$), что существенно меньше расхода для традиционного кирпича ($0,164 \text{ м}^3/\text{шт.}$).
4. Составлена калькуляция стоимости затрат на строительство завода по выпуску газокерамики производственной мощностью 30 млн шт. равна 205,4 млн руб.

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 ($\tau_{\text{вост.}} = 250 \dots 300$ с) и предельно низкими значениями водо-твердого отношения ($B/T_{(\min)} = 0,42$; $B/T_{(\max)} = 0,53$).

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 ($t_{\max} \leq 950$ °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 силицитовой газокерамики. Методом РФА подтверждены результаты петрохимических расчетов, согласно которым введение модификаторов, насыщающих обжигаемую массу легкоплавкими оксидами Na_2O , K_2O , B_2O_3 , 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 $5,28 \cdot 10^{-3} \text{ Вт/(м} \cdot ^\circ\text{C)}$.

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» (Приложение Б).

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.

Список литературы

1. Постановление Правительства РФ от 30 декабря 2017 г. N 1710 «Об утверждении государственной программы Российской Федерации «Обеспечение доступным и комфортным жильем и коммунальными услугами граждан Российской Федерации» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL:<http://base.garant.ru/71849506/> (дата обращения: 15.07.2019)
2. Пахомов Е.В. Текущее состояние строительной отрасли РФ / Е.В. Пахомов, М.С. Овчинникова // Молодой ученый. – 2019. – № 2. – С. 255-260.
3. Солманидина Н.В. Строительная отрасль в России: состояние и развитие / Н.В. Солманидина, А. Коновалова // Аллея науки. – 2018. – Т. 2. № 2 (18). – С. 673-676.
4. Официальный сайт Федеральной службы государственной статистики РФ [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.gks.ru>. (дата обращения: 14.07.2019)
5. Единая информационная система государственно частного партнерства в Российской Федерации. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.pppi.ru>.
6. Tiles and Bricks Europe. Официальный сайт. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.tiles-bricks.eu/en/home> (дата обращения: 13.08.2019)
7. POROTON. Официальный сайт. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.poroton.org/index.php?page=410> (дата обращения: 10.07.2019)
8. Жиронкин П.В. История и перспективы промышленности керамических строительных материалов в России / П.В. Жиронкин, В.Н. Геращенко // Строительные материалы. – 2012. – № 5. – С. 13-18.
9. Соломатов В.И. Полимерные композиционные материалы в строительстве / В.И. Соломатов, А.Н. Бобрышев, К.Г. Химмлер. – М.: Стройиздат, 1988. – 308 с.
10. Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров / Ю.С. Липатов – М.: Химия, 1991. – 260 с.

11. Береговой В.А. Формирование ячеистой структуры кремнистой керамики / В.А. Береговой, Е.В. Снадин // Региональная архитектура и строительство. – 2016. – № 2 – С. 55-60.
12. Береговой В.А. Эффективные теплоизоляционные пенокерамобетоны / В.А. Береговой, Е.В. Королев, Ю.М. Баженов. – М.: МГСУ, 2011. – 264 с.
13. Майзель И.Л. Технология теплоизоляционных материалов / И.Л. Майзель, В.Г. Сандлер. – М.: Высшая школа, 1988. – 239 с.
14. Горлов Ю.П. Технология теплоизоляционных и акустических материалов и изделий / Ю.П. Горлов. – М.: Высшая школа, 1989. – 384 с.
15. Ахвердов И.Н. Основы физики бетона / И.Н. Ахвердов – М.: Строиздат, 1981. – 464 с.
16. Батраков В.Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика / В.Г. Батраков. – М.: АО «Астра семь», 1998, – 768 с.
17. Гузман И.Я. Высокоогнеупорная пористая керамика / И.Я. Гузман. – М.: Металлургия, 1971. – 202 с.
18. Завадский В.Ф. Поризованная строительная керамика / В.Ф. Завадский, Н.Б. Путро, Ю.С. Максимова // Строительные материалы. – 2004. – № 2 – С. 50-51.
19. Стрелов К.К. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов / К.К. Стрелов – М.: Металлургия, 1985. – 480 с.
20. Масленникова Г.Н. Керамические материалы / Г.Н. Масленникова, Р.А. Маладзе, С. Мидзута и др. – М.: Стройиздат, 1991. – 320 с.
21. Августинник А.И. Керамика / А.И. Августинник – Л.: Стройиздат, 1975. – 592 с.
22. Пат. 2521109 Российская Федерация, С1. МПК С04В 14/12 (2006.01). Сырьевая смесь для изготовления керамзита / Ю.А. Щепочкина; патентообладатель Ю.А. Щепочкина. – № 2013127269/03, 14.06.2013; опублик. 27.06.2014; Бюл. № 18
23. Wienerberger. Официальный сайт. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://wienerberger.ru/> (дата обращения: 10.08.2019)

24. Ефимова В.В. Получение пористой проницаемой керамики с заданной структурой / В.В. Ефимова, Н.И. Беломеря // Тези доповідей на I Міжнародній науковій конференції студентів і аспірантів «Хімія і сучасні технології», Дніпропетровськ. – 2003. – С. 175.

25. Abidia S. Impact of perlite, vermiculite and cement on the Young modulus of a plaster composite material: Experimental, analytical and numerical approaches / S. Abidia, Y. Joliffb, C. Favottoa // Composites Part B: Engineering. – 2016. – № 92. – pp. 28-36. (<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.02.034>)

26. Cachova, M. Ternary binder based plasters with improved thermal insulating ability / M. Cachova, D. Konakova, E . Vejmelkova [et al.] // 3rd International Conference on Innovative Materials, Structures and Technologies (IMST 2017) 27 – 29 September 2017, Riga, Latvia, № 251. (<https://doi:10.1088/1757-899X/251/1/012008>)

27. Горяйнов К. Э. Технология теплоизоляционных материалов и изделий: учеб. для вузов / К. Э. Горяйнов, С. К. Горяйнова. – М.: Стройиздат, 1982. – 376 с.

28. Крысин Д.М. Применение суглинистого сырья в технологии высокопористой керамики / Д.М. Крысин // Известия вузов. Строительство. – 2001. – №7. – С. 34.

29. Матвеев Г.М. Приоритетные направления науки и техники в промышленности строительных материалов / Г.М. Матвеев – Экспресс-обзор. Промышленность керамических стеновых материалов и пористых заполнителей. – М.: ВНИИЭСМ, 1990. – С. 23-26.

30. Un novean matériau ceramigue leger la mausse d'argile «Z'industrie stramigue». 1977. N 706. p. 342-344 (Франция).

31. Чентемиров М.Г. Технология производства нового пористого керамического строительного материала / М.Г. Чентемиров, А.Н. Давидюк, И.В. Забродин и др. // Строительные материалы. – 1997. – № 11. – С. 16-17.

32. Пат. 2469979 Российская Федерация, С2. МПК С04В 33/13 (2006.01) Способ получения пенокерамики и изделий из нее / Ю.М. Крутов,

А.Ю. Гаврилюк: патентообладатели Ю.М. Крутов, А.Ю. Гаврилюк. – № 2010130850/03; заявл. 22.07.2010; опубл. 27.01.2012; Бюл. № 35

33. Мороз И.И. Технология строительной керамики: учеб. пособие для вузов / И.И. Мороз. – Киев: Вища школа, 1980. – 384 с.

34. Иванов И.А. Местные строительные материалы Пензенской области / И.А. Иванов – Приволж. кн. изд-во.: Пенза, 1970. – 168 с.

35. Дистанов У.Г. Кремнистые породы СССР / У.Г. Дистанов. – Казань: Татарское книжное издательство, 1976. – 412 с.

36. Bakr H. E. G. M. M. Diatomite: Its Characterization, Modifications and Applications. Asian Journal of Materials Science. 2010, 2(3), 121–136.

37. Ghosh B. Synthesis of zeolite. A from calcined diatomaceous clay: optimization studies / B. Ghosh, D.C. Agrawal, S. Bhatia // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 1994. – V. 33. – № 9. – P. 2107–2110.

38. Li M. Study on preparation and thermal properties of binary fatty acid diatomite shapestabilized phase change materials / M. Li, Z. Wu, H. Kao // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2011. – V. 95. – № 8. – P. 2412–2416.

39. Fragoulis D. The physical and mechanical properties of composite cements manufactured with calcareous and clayey Greek diatomite mixtures / D. Fragoulis, M.G. Stamatakis, D. Papageorgiou, E. Chaniotakis // Cement and Concrete Composites – 2005. – V. 27. – № 2. – P. 205–209.

40. Degirmencia N. The use of raw and calcined diatomite in cement production / N. Degirmencia, A. Yilmazb // Construction and Building Materials. – 2009. – V. 23. – № 1. – P. 284–288

41. Karaman S. Usage Possibilities of Diatomite in the Concrete Production for Agricultural Buildings / S. Karaman, B. Oztoprak, C.B. Sisman // Journal of Basic & Applied Sciences. – 2015. – V. 11. – P. 31–38.

42. Маневич В.Е. Подготовка пенообразующей смеси для получения пеностекла на основе диатомита / В.Е. Маневич, Е.А. Никифоров, А.В. Мешков и др. // Строительные материалы. – 2012. – № 7. – С. 100–103.

43. Верещагин В.И. Керамические теплоизоляционные материалы из природного и техногенного сырья Сибири / В.И. Верещагин, В.М. Погребенков, Т.В. Вакалова и др. // Строительные материалы. – 2000. – № 4. – С. 34-35.
44. Китайгородский И.И. Пеностекло / И.И. Китайгородский, Т.Н. Кешишян – М.: Промстройиздат, 1953. – 80 с.
45. Кетов А.А. Тенденции развития технологии пеностекла / А.А. Кетов, И.С. Пузанов, Д.В. Саулин // Строительные материалы. – 2007. – № 9. – С. 28-31.
46. Пат. RU 2415817 Российская Федерация. МПК C03C 11/00 (2006.01) Шихта для изготовления стеклогранулянта для пеностеклокристаллических материалов / О.В. Казьмина, А.Н. Абияка, В.И. Верещагин, С.Н. Соколова; патентообладатель ФГАОУ ВО НИ Томский политехнический университет. – № 2009128383/03; заявл. 22.07.2009; опубл. 10.04.2011, Бюл. № 10
47. Котляр В.Д. Опоки – перспективное сырье для стеновой керамики / В.Д. Котляр, Б.В. Талпа // Строительные материалы. – 2007. – № 2. – С. 31-33.
48. Береговой В.А. Опочные породы в технологии пористой керамики для ограждающих конструкций зданий / В.А. Береговой, Д.С. Костин, Е.В. Королев и др. // Региональная архитектура. – 2012. – № 3. – С. 33-37.
49. ГОСТ 2642-2017 Огнеупоры и огнеупорное сырье. – Москва: Стандартинформ, 2017 –19 с.
50. ГОСТ 8269.1-97. Щебень и гравий из плотных горных пород и отходов промышленного производства для строительных работ. Методы химического анализа. – М.: Стандартинформ, 2018. –68 с.
51. Береговой В.А. Применение природных силицитов в технологии ячеистой керамики / В.А. Береговой, Е.В. Снадин // Известия вузов. Строительство. – № 2. – 2018. – С. 13-21.
52. Сваровская Н.А. Дисперсные системы. Седиментационный анализ суспензий / Н.А. Сваровская, И.М. Колесников, В.А. Винокуров // Методические указания к лабораторному практикуму по курсу «Физическая и коллоидная химия». – М.: РГУ, 2014. – 46 с.

53. Международный центр дифракционных данных (ICDD®). [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.icdd.com (дата обращения: 10.08.2019)
54. Хабас Т.А. Рентгенофазовый анализ силикатных материалов / Т.А. Хабас, Т.В. Вакалова, Ю.И. Алексеев. – Томск: Изд-во Элика, 1997. – 40 с
55. Горшков В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ / В.С. Горшков – М.: В. школа, 1981. – 335 с.
56. Горшков В.С. Термография строительных материалов / В.С. Горшков – М.: Стройиздат, 1968. – 238 с.
57. Книгина Г.И. Современные физико-химические методы исследований строительных материалов / Г.И. Книгина, Л.Н. Тацки, Э.А. Кучерова – Новосибирск: НИСИ, 1981. – 81 с.
58. Вакалова Т.В. Глины. Особенности структуры и методы исследования: / Т.В. Вакалова Т.А. Хабас, В.И. Верещагин и др. – Томск. Изд-во ТПУ, 1998. – 120с.
59. Вознесенский В.А. Статистические методы планирования эксперимента в технико-экономических исследованиях / В.А. Вознесенский. – М.: Статистика, 1974. – 192 с.
60. Рохваргер А.Е. Математическое планирование научно-технических исследований / А.Е. Рохваргер, А.Ю. Шевяков. – М.: Наука, 1975. – 44 с.
61. Береговой В.А. Облегченная керамика повышенной прочности для энергоэффективных ограждающих конструкций / В.А. Береговой, Е.В. Снадин // Региональная архитектура и строительство. – 2017. – № 4. – С. 54-60.
62. Пивийский Ю.Е. Теоретические аспекты технологии керамики и огнеупоров / Ю.Е. Пивийский – СПб.: АСВ, 2003. – 544 с.
63. Сидоров В.И. Получение эффективных водостойких утеплителей / В.И. Сидоров, Н.И. Малявский, Б.В. Покидько // Известия ВУЗов. Строительство. – 2003. – № 3. – С. 134-139.
64. Ахназарова С.Л. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии / С.Л. Ахназарова, В.В. Кафаров. – М.: Высш. шк., 1985. – 327 с.

65. Береговой В.А. Псевдоразжижение сырьевых масс в технологии ячеистой керамики на основе природных силицитов / В.А. Береговой, Е.В. Снадин, Г.А. Фокин // Региональная архитектура и строительство. – 2018. – № 2. – С. 26-31.
66. Чентемиров М.Г. Технология производства нового пористого керамического строительного материала / М.Г. Чентемиров, А.Н. Давидюк, И.В. Забродин и др. // Строительные материалы. – 1997. – № 11. – С. 16-17.
67. Лотов А.В. Контроль процесса формирования структуры пористых материалов / А.В. Лотов // Строительные материалы. – 2000. – №9. – С. 26-28.
68. Масленникова Г.Н. Некоторые эмпирические модели расчета вязкости силикатных расплавов / Г.Н. Масленникова, Ф.Я. Харитонов // Электронная техника. Сер. 6: Материалы. – Вып. 5, 1981. – С. 45-50.
69. Завадский В.Ф. Опыт применения поверхностно-активных и пластифицирующих добавок в производстве керамических стеновых материалов / В.Ф. Завадский, Г.И. Книгина, Г.И. Стороженко // Обзорная информация. – М.:ВНИИЭСМ, 1985.– 48 с.
70. 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. – № 1 – 2016. – С. 25-31.
71. Martin R., Durman W. // J. Geophys. Res. 1975. – P. 4873-4944
72. Демьянова В.С. Эффективные сухие строительные смеси на основе местных материалов / В.С. Демьянова, В.И. Калашников, Н.М. Дубошина. – М.: АСВ, 1999. – 181 с.
73. Береговой В.А. Ячеистые материалы на местных вяжущих смешанного типа твердения / В.А. Береговой, Н.А. Прошина, Е.Н. Самошина – Пенза: ПГУАС, 2010. – 124 с.
74. Завадский В.Ф. Технология получения пеногазобетона / В.Ф. Завадский, П.П. Дерябин, А.Ф. Косач // Строительные материалы. – 2003. – № 6. – С. 2-3.

75. Баженов Ю.М. Технология бетона / Ю.М. Баженов. – М.: АСВ, 2003. – 500 с.
76. Береговой В.А. Эффективные пенокерамобетоны для жилищного и специального строительства / В.А. Береговой // Строительные материалы. – 2008. – № 9. – С. 93-96.
77. Danilov A. Systems approach to the modeling and synthesis of building materials / A. Danilov, I. Garkina // Contemporary Engineering Sciences. – 2015. – Vol.8.– P.219-225
78. Баженов Ю.М. Системный анализ в строительном материаловедении: монография. / Ю.М. Баженов, И.А. Гарькина, А.М. Данилов и др. – М.: МГСУ, 2012. – 432 с.
79. Торопов Н.А. Диаграммы состояния силикатосодержащих систем / Н.А. Торопов. – выпуск 3 – Л.: Наука, 1970. – 464 с.
80. Павлушкин Н.М. Стекло. Справочник / Н.М. Павлушкин. – М.: Стройиздат, 1973. – 487 с.
81. Дудеров Ю.Г. Расчеты по технологии керамики / Ю.Г. Дудеров, И.Г. Дудеров. – М.: Стройиздат, 1973. – 80 с.
82. Дульнев Г.Н. Теплопроводность смесей и композиционных материалов / Г.Н. Дульнев, Ю.П. Заричняк. – М.: Энергия, 1974. – 264 с.
83. BAUROOF. Официальный сайт. [Электронный ресурс]: Режим доступа: <http://www.bauroof.ru/wall-wienerberger-poroton.html> (дата обращения: 10.08.2019)
84. ГОСТ 25485-89. Бетоны ячеистые. Технические условия – М: Изд-во стандартов, 1990. – 14 с.
85. 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.
86. Пилов П.И. Гравитационная сепарация полезных ископаемых / П.И. Пилов. – Днепропетровск: Национальный горный университет, 2010 – 127 с.

87. Береговой В.А. Улучшение прочностных показателей пенокерамического сырца / В.А. Береговой, Е.В. Снадин // Региональная архитектура и строительство. – 2018. – № 4(37). – С. 80-84.
88. Лыков А.В. Теория сушки / А.В. Лыков. – М.: Энергия, 1968. – 472 с.
89. Ковальногов Н.Н. К моделированию тепловлажностного состояния кирпича в процессе его сушки / Н.Н.Ковальногов, Т.В.Павловичева // Вестник УлГТУ. – 2009. – № 4. – С. 33-39.
90. Крылов Н.А. Радиотехнические методы контроля качества железобетона / Н.А. Крылов, В.А. Калашников, А.М. Полищук. – Л.: Стройиздат, 1966. – 374 с.
91. ГОСТ Р 56504 – 2015. Материалы строительные. Методы определения коэффициентов влагопроводности. – М.: Стандартинформ, 2015. – 9 с.
92. Rubene S Impact of porous structure of the AAC material on moisture distribution throughout the cross section of the AAC masonry blocks / S. Rubene, M. Vilnitis // WSEAS Transactions on Heat and Mass Transfer. 2016. Vol. 11. P. 323–334.
93. Straube J.F. Moisture in Buildings / ASHRAE Journal. 2002. January 2002. P. 15–19.
94. Kunzel H.M. Calculation of heat and moisture transfer in exposed building components / International Journal of Heat and Mass Transfer, 1997. Vol. 40. No 1. P. 159–167.
95. Brian S. Mitchell An introduction to materials engineering and science for chemical and materials engineers. Wiley-IEEE. 2004. – 954 p.
96. Wallenberger F. T. Fiberglass and Glass Technology: Energy-Friendly Compositions and Applications / F. T. Wallenberger, P. A. Bingham // Springer. 2009. 474 p.
97. Jawitz M.W. Materials for rigid and flexible printed wiring boards / M.W. Jawitz, M.J. Jawitz // CRC Press. 2006. 169 p.

98. ГОСТ Р 530 – 2012. Кирпич и камень керамические. Общие технические условия. – М.: Стандартинформ, 2013. – с. 27
99. Bruno G. Connecting the macro- and microstrain responses in technical porous ceramics: modeling and experimental validations / G. Bruno, A.M. Efremov, A.N. Levandovskyi, B. Clausen // J. Mater. Sci. – 2011. – V. 46. – P. 161 – 173.
100. Roberts A. Elastic properties of model porous ceramics / A. Roberts, E. Garboczi // J. Am. Ceram. Soc. – 2000. – № 12. – P. 3041 – 3048.
101. Torquato S. Random Heterogeneous media: microstructure and improved bounds on elastic properties // Appl. Mech. Rev. – 1991. – V. 44. P. 37 – 76.
102. Максимова И.Н. Деформативные особенности керамзитового гравия при кратковременном силовом нагружении / И.Н. Максимова, В.Т. Ерофеев, Н.И. Макридин и др. // Вестник ПГУАС: строительство, наука и образование – 2015. – № 1. – С. 10-16.
103. Белов С.В. Пористые проницаемые материалы. Справочник / С.В. Белов, П.А. Витязь, В.К. Шелег. – М.: Металлургия, 1987. – 332 с.
104. Стась О.М. Компьютерные методы достижения металлографического анализа / О.М. Стась, В.П. Гаврилюк В // Методы достижения и контроля яркости металлов. – 2000 – № 1-2. – С. 48-52.
105. Montminy M.D. The 3D structure of real polymer foams / M.D. Montminy, A. Tannenbaum, C.W. MacOsco // J Colloid Interface Sci 2004; 280(1). – 202 p.
106. Stampfl J. Determination of the fracture toughness with automatic image processing / J. Stampfl, S. Scherer, M. Gruber, O. Kolednik // Int. J. Frac., V.2–44, 1996. – P.139.
107. Image Metrology. Официальный сайт. [Электронный ресурс]: Режим доступа: <https://www.imagemet.com/products/spip/> (дата обращения: 9.05.2019)
108. Andersson M. B. Analysis of film coating thickness and surface area of pharmaceutical pellets using fluorescence microscopy and image analysis / M. Andersson, B. Holmquist, J. Lindquist, O. Nilsson, K.G. Wahlund // J. Pharm. Biomed. 22 (2000) P.325–339.

109. Mandelbrot B.B. The Fractal Geometry of Nature. – N.Y.: Freeman. - San Francisco, 1982. – P.351.
110. Bodla K.K. Microtomography-based simulation of transport through open-cell metal foams / K.K. Bodla, J.Y. Murthy, S.V. Garimella // Numer Heat Transfer Part A 2010. 58(7) – 527 p.
111. Feldkamp L.A. Practical cone beam algorithm / L.A. Feldkamp, L.C. Davis, J.W. Kress // J. Microsc. 185 (1997) P. 67–75.
112. Whitehouse D. Handbook of Surface Metrology // Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, 1994. –988 p.
113. Serra J. Image Analysis and Mathematical Morphology. – London: Academic Press, 1992. – P. 329.
114. ASTM C457/C457M–12. Standard Test Method for Microscopical Determin of Parameters of the Air-Void System in Hardened Concrete.
115. Грызлов В.С. Избранные труды / В.С. Грызлов. – Череповец: ЧГУ, 2013. – 350 с.
116. Комохов П.Г. Структурная механика и теплофизика легкого бетона / П.Г. Комохов, В.С. Грызлов. – Вологда: Вологодский научный центр, 1992. – 360 с.
117. ГОСТ Р 55338-2012. Кладка каменная и изделия из нее. Методы определения расчетных значений показателей теплозащиты. – М.: Стандартинформ, 2013. –18 с.
118. Карнаков В.А. Аномальные свойства адсорбированных пленок воды в слоистых силикатах / В.А. Карнаков, Я.В. Ежова // Физика твердого тела. – 2006. – Т.48, Вып. 11. – С. 1121-1350
119. Перевертаев В.Д. Исследование адсорбции паров воды на поверхности кристаллов слюды / В.Д. Перевертаев, М.С. Мецик // Коллоидный журнал. – 1966. – т. 28. – №2. – С. 254-257.
120. Кондратенко В.А. Проблемы кирпичного производства и способы их решения / В.А. Кондратенко, В.Н. Пешков, Д.В. Следнев // Строительные материалы. – 2002. – № 3. – С. 43-45.

121. Ковальногов Н.Н. К моделированию тепловлажностного состояния кирпича в процессе его сушки / Н.Н. Ковальногов, Т.В. Павловичева // Вестник УлГТУ. – 2009. – №4. – С. 33-39.
122. Кондратенко В.А. Керамические стеновые материалы: оптимизация их физико-технических свойств и технологических параметров производства / В.А. Кондратенко – М.: Композит, 2005. – 512 с.
123. Левченко П.В. Расчет печей и сушил силикатной промышленности / П.В. Левченко. – М.: Высш. школа, 1968. – 363 с.
124. Гинзбург Д.В. Печи и сушила силикатной промышленности / Д.В. Гинзбург, С.Н. Деликишкин, Е.И. Ходоров и др. – М.: Промстройиздат, 1963. – 502 с.
125. Баренбойм А.М. Тепловые расчеты печей и сушилок силикатной промышленности. 2-е издание, переработанное и дополненное / А.М. Баренбойм, Т.М. Галиева, Д. Б. Гинзбург и др. – М.: Стройиздат, 1964. – 496 с.

Приложение А

Утверждаю
Генеральный директор ООО «Мой дом»
Н.М. Сигалов
«В» 2019 г.



АКТ

**опытно-производственного апробирования газокерамических изделий на основе
силицитовых пород**

Мы, нижеподписавшиеся, генеральный директор ООО «Мой дом» Сигалов Н.М., зав. кафедрой «ТСМиД» (ПГУАС), д.т.н. Береговой В.А., аспирант ПГУАС Снадин Е.В., составили настоящий акт о том, что нами было произведено опытно-производственное апробирование конструкционно-теплоизоляционных газокерамических изделий на основе местных силицитовых пород Пензенской обл..

Вид внедрения, заключается в разработке составов и технологии изготовления газокерамических материалов на местных сырьевых компонентах. Изделия имеют геометрические размеры 250×120×65 мм и характеризуются следующими физико-механическими показателями:

- средняя плотность, кг/м³ – 450...500;
- прочность при сжатии, МПа – 1,3... 1,4;
- теплопроводность, Вт/(м·°C) – 0,095...0,10;
- сорбционное увлажнение, % – 12...13;
- температура эксплуатации, °C, не более – 950.

Изготовленные изделия были использованы для футеровки свода термической печи.

Эффективность внедрения

Применение разработанного материала позволило увеличить на 10...15% величину термического сопротивления ограждающей конструкции термической печи в сравнении с аналогичным показателем для конструкции из диатомитового кирпича марок Д-500 и Д-600.

Использование в составе разработанной газокерамики местных горных пород в виде кремнистых опок позволило снизить себестоимость материала в сравнении с аналогичным по качеству и назначению материалом, изготавливаемым на основе пенодиатомита марки ПД-400 на 25...30 %. Экономический эффект от внедрения составил 835 руб. на 1 м³ материала.

Главный технолог ООО «Мой дом»
Зав. кафедрой «ТСМиД» ПГУАС, д.т.н.
Аспирант ПГУАС



Е.В. Самарова
В.А. Береговой
Е.В. Снадин

Приложение Б

Утверждаю



Генеральный директор

ООО «Мой дом»

Н.М. Сигалов

2019 г.

**ПРОЕКТ СТО: ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ ГАЗОКЕРАМИЧЕСКИЕ
ИЗДЕЛИЯ НА ОСНОВЕ СИЛИЦИТОВЫХ ПОРОД
ТЕХНИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ**

Пенза, 2019

ПРОЕКТ СТО

Предисловие

Цели и принципы стандартизации в Российской Федерации установлены Федеральным законом от 29.06.2015 № 162-ФЗ (ред. от 03.07.2016) "О стандартизации в Российской Федерации" а правила применения стандартов организации – ГОСТ Р 1.4–2004 Стандартизация в Российской Федерации. Стандарты организаций.

Сведения о стандарте организации

1. РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Обществом с ограниченной ответственностью «Мой дом». В разработке стандарта принимали участие генеральный директор ООО «Мой дом» Сигалов Н. М. и аспирант ФГБОУ ВО «Пензенский государственный университет архитектуры и строительства» Снадин Е.В.

2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ

3 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Оглавление

1. Назначение и область применения.....	4
2. Нормативные ссылки	4
3. Термины и определения, обозначения и сокращения	6
4. Общие положения	7
5. Технические требования	7
5.1. Технические требования к изделиям	7
5.2. Требования к материалам.....	8
6. Технология изготовления теплоизоляционных газокерамических изделий на основе силицитовых пород	11
6.1. Расход сырьевых компонентов для теплоизоляционных газокерамических изделий на основе силицитовых пород	11
6.2. Технология изготовления теплоизоляционных газокерамических изделий на основе силицитовых пород	11
7. Методы испытаний	12
8. Правила приемки	13
9. Требования безопасности и охраны окружающей среды	14
10. упаковка, маркировка, транспортирование и хранение	14
11. Гарантии изготовителя	15

ПРОЕКТ СТО
СТАНДАРТ ОРГАНИЗАЦИИ

**ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ
ГАЗОКЕРАМИЧЕСКИЕ ИЗДЕЛИЯ НА
ОСНОВЕ СИЛИЦИТОВЫХ ПОРОД.
ТЕХНИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ.**

Введён
впервые

Технические условия

Дата введения 27 июня 2019 г.

1. Назначение и область применения

Настоящий регламент устанавливает порядок и контроль производства теплоизоляционных газокерамических изделий (далее изделий) на основе природных опок.

Технические условия распространяются на строительные блоки и сегменты, применяемые для тепловой изоляции зданий и сооружений.

2. Нормативные ссылки

В настоящем техническом регламенте использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ГН 2.2.5.3532-18. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Гигиенические нормативы;

ГН 2.1.6.1338-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест. Гигиенические нормативы;

ГОСТ Р 1.0-2012 Стандартизация в Российской Федерации. Основные положения (с Изменением N 1);

ГОСТ Р 1.4-2004 Стандартизация в Российской Федерации. Стандарты организаций. Общие положения;

ГОСТ Р 8.568-97. Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Аттестация испытательного оборудования. Основные положения (с Изменением N 1);

ГОСТ 12.1.005-88. Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны (с Изменением № 1);

ГОСТ 12.1.007-76. Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности (с Изменениями № 1, 2);

ГОСТ 12.4.021-75. Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Системы вентиляционные. Общие требования (с Изменением N 1);

ГОСТ 12.4.034-2001. (ЕН 133-90) Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Средства индивидуальной защиты органов дыхания. Классификация и маркировка;

ГОСТ 7076-99. Материалы и изделия строительные. Метод определения теплопроводности и термического сопротивления при стационарном тепловом режиме;

ГОСТ 530-2012. Кирпич и камень керамические. Общие технические условия;

ГОСТ 24544-81. Бетоны. Методы определения деформации усадки и ползучести (с Изменением N 1)

ГОСТ 33757-2016. Поддоны плоские деревянные. Технические условия;

ГОСТ 10354-82. Пленка полиэтиленовая. Технические условия (с Изменениями N 1, 2, 3, 4, 5);

ГОСТ 14192-96. Маркировка грузов (с Изменениями N 1, 2, 3);

ГОСТ 5382-91. Цементы и материалы цементного производства. Методы химического анализа;

ГОСТ 13078-81 Стекло натриевое жидкое. Технические условия (с Изменениями N 1, 2);

ПРОЕКТ СТО

ГОСТ 23732-2011. Вода для бетонов и строительных растворов. Технические условия;

ГОСТ 28013-98. Растворы строительные. Общие технические условия (с Изменением № 1);

ГОСТ 30459-2008. Добавки для бетонов и строительных растворов. Определение и оценка эффективности;

СП 82-101-98 Приготовление и применение растворов строительных;

СП 60.13330.2012. Отопление, вентиляция и кондиционирование воздуха.

3. Термины и определения, обозначения и сокращения

В настоящем регламенте применяют следующие термины, обозначения и сокращения:

3.1. водопоглощение: Свойство материала, характеризующее его способность самопроизвольно впитывать и удерживать воду при контакте с водой без приложения давления (при смачивании).

3.2. водоудерживающая способность: Способность растворных смесей удерживать воду в слое смеси при ее контакте с пористым влагопоглощающим материалом.

3.3. жизнеспособность: Максимальный период времени, в течение которого свежеприготовленная растворная смесь (после дополнительного перемешивания без добавления воды) сохраняет свои технологические свойства.

3.4. наполнители: Природные (молотый природный камень, пески природные и молотые и др.) и искусственные вещества различной крупности, прочности и твердости, создающие совместно с вяжущими веществами структуру затвердевшего раствора.

3.5. модифицирующие добавки (функциональные добавки): Полимеры, органические и минеральные вещества, входящие в рецептуру сухой смеси и оказывающие влияние на физико-механические свойства растворных смесей и затвердевших растворов.

3.6. морозостойкость: Способность материала в насыщенном водой состоянии выдерживать многократное попеременное замораживание и оттаивание без видимых признаков разрушения и без значительного понижения прочности.

3.7. прочность при сжатии: Способность материала в определенных условиях и пределах, не разрушаясь, сопротивляться внутренним напряжениям и деформациям, возникающим под влиянием механических напряжений.

3.8. теплопроводность: Способность материала проводить через свою толщу тепловой поток, возникающий под влиянием разности температур на поверхностях, ограничивающих его.

3.9. усадка: Уменьшение объема строительного материала, возникающее в результате влагоотдачи при высыхании.

4. Общие положения

4.1. Изделие представляет собой искусственный поризованный камень, полученный сушкой и обжигом вспученной массы на основе тонкомолотой опоки.

4.2. Изделия используют в виде стеновой кладки.

4.3. В зависимости от плотности (объемной массы) изделия подразделяется на марки ЛК-450, ЛК-500 и ЛК-600.

4.4. Изделия должны соответствовать размеру $250 \times 120 \times 65$ мм с предельным отклонением размеров ± 3 мм. Заводом-изготовителем по согласованию с потребителем могут изготавливаться изделия других размеров.

5. Технические требования

5.1. Технические требования к изделиям

5.1.1. Изделия должны изготавливаться в соответствии с требованиями настоящего стандарта и по технологическому режиму, утвержденному в установленном порядке.

5.1.2. Материалы, применяемые для изготовления изделий, должны соответствовать стандартам или техническим условиям.

ПРОЕКТ СТО

5.1.3. Физико-механические показатели изделий должны соответствовать указанным в табл.1.

Таблица 1 – Физико-механические показатели изделий

Марка	Средняя плотность, кг/м ³ не более	R _{сж} , МПа не менее	Теплопроводность, Вт/(м·°C) не более	Мрз, не менее	Усадка, %
ЛК-450/1,4	450	1,4	0,10	25	4
ЛК-500/3,5	500	3,5	0,12	25	4
ЛК-600/4,5	600	4,5	0,14	25	4

5.1.4. Изделия должны иметь правильную геометрическую форму. Допускаемые отклонения от перпендикулярности граней и ребер не должны превышать 3 мм.

5.1.5. В изделиях не допускаются дефекты внешнего вида:

- пустоты и включения шириной и глубиной более 10 мм;
- искривления граней и ребер изделий более 3 мм;
- отбитости и притупленности углов и ребер глубиной более 12 мм и длиной более 25 мм;
- сквозные трещины длиной свыше 30 мм. Изделия с трещинами свыше 30 мм считаются половняком.

5.1.6 В партии изделий количество парных половинок не должно превышать 5%.

5.2 Требования к материалам

5.2. 1. Для приготовления смесей следует применять материалы:

Наполнитель – высушенная до влажности 2...4 % природная опока, размолотая до порошкообразного состояния с удельной поверхностью частиц 600...700 м²/кг.

Газообразователь - перекись водорода (ГОСТ 177-88)

Разжижители:

Кальцинированная сода (ГОСТ 5100-85): химический состав – Na_2CO_3 ; марка – Б; сорт – 2; массовая доля активного вещества – не менее 99 %.

Бура техническая (ГОСТ 8429-77): химический состав – $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; марка – Б; содержание активного вещества – не менее 94 %.

Натрий фосфорно-кислый (ГОСТ 9337-79): химический состав – $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; тип – чистый (Ч); массовая доля активного вещества – 98%.

Фторид натрия (ГОСТ 4463-76): химический состав – NaF ; тип – чистый (Ч); массовая доля активного вещества – 98%.

Перманганат калия (ГОСТ 20490-75): химический состав – KMnO_4 ; тип – чистый (Ч); массовая доля активного вещества – 99%.

Карбонат лития (ТУ 95.1951-89) (пр-во КНР): химический состав – Li_2CO_3 ; массовая доля активного вещества – не менее 99,04 %.

Поташ (ГОСТ 10690-73): химический состав – K_2CO_3 ; сорт – 3; массовая доля активного вещества – не менее 92,5 %.

Натриевое жидкое стекло (для клеев и пропиток) ГОСТ 13078-81: химический состав – $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$; силикатный модуль (n) – 2,7...3,4; плотность – 1,36...1,45 г/см³.

Пластификаторы:

С-3 – вещество светло-коричневого цвета с маловыраженным специфическим запахом в сухом состоянии и насыпным весом 650...750 кг/м³, состоящее из натриевых солей продукта конденсации формальдегида и нафталинсульфокислоты. Состоит на 80...85% из полиметиленафталинсульфонатов, на 7...10% – из сульфатов натрия и имеет в своем составе до 10% влаги;

ПРОЕКТ СТО

Лигносульфонаты технические порошкообразные (ЛСТ) ТУ 2455-028-00279580-2004 — порошок коричневого цвета побочный — продукт переработки древесины. Содержит смесь солей лигносульфоновых кислот (с примесью редуцирующих и минеральных веществ), получаемых из щелоков бисульфитной варки целлюлозы. Массовая доля сухих веществ, % — не менее 96,7 %.

Melflux 1641 F BASF (Германия) — желтый порошковый продукт с насыпной плотностью 400...600 кг/м³, состоящий из модифицированного полиэфиркарбоксилата.

Melment F15G (Германия) — порошок белого цвета на основе сульфонированного меламина с насыпной плотностью 550...850 кг/м³.

Модификаторы (готовые центры стеклообразования): бой стекла тарного (SiO₂— 69,0 %; CaO — 6,5 %; MgO — 4,0 %; Fe₂O₃—1,0 %; Al₂O₃— 5,0 %; Na₂O+K₂O — 14,5 %), оконного (SiO₂— 72,0 %; CaO — 6,1 %; MgO — 4,3 %; Fe₂O₃ — 0,2 %; Al₂O₃— 2,0 %; Na₂O+K₂O — 15,4 %) и оптического (SiO₂— 27,0 %; Na₂O+K₂O — 1,8 %; PbO — 70,9 %; As₂O₃— 0,3 %).

Перед использованием бой высушивается до влажности 2...4 % и размалывается в шаровой мельнице до порошкообразного состояния с удельной поверхностью частиц 450...550 м²/кг.

Вода, использованная для получения сырьевой смеси, отвечала требованиям ГОСТ 23732-79 «Вода для бетонов и растворов. Технические условия».

5.2.2. Материалы, применяемые для производства смесей, должны быть разрешены к применению органами Госсанэпидемслужбы.

5.2.3. Удельная эффективная активность естественных радионуклидов ($A_{эфф}$) материалов, а также готовых смесей должна соответствовать требованиям ГОСТ 30108 для 1 класса и быть не более 370 Бк/кг.

5.2.4. Химические добавки не должны выделять в окружающую среду вредные вещества в количествах, превышающих предельно допустимые концентрации (ПДК).

6. Технология изготовления теплоизоляционных газокерамических изделий на основе силицитовых пород

6.1. Расход сырьевых компонентов для теплоизоляционных газокерамических изделий на основе силицитовых пород

Таблица 2 – Расход сырьевых материалов на 1 м³ газокерамических изделий

Марка изделий	Расход материалов*		
	Опока, кг	Пергидроль, л	Na ₂ CO ₃ , кг
ЛК-450/1,4	400	12,3	4,95
ЛК-500/3,5	500	13,6	5,5
ЛК-600/4,5	600	15	6,05

* расход компонентов приведен с учетом потерь 10%.

6.2. Технология изготовления теплоизоляционных газокерамических изделий на основе силицитовых пород

6.2.1. Трепеловидные и кремнистые разновидности опочного сырья хранятся в отдельных конусах или буртах.

6.2.2. Порода подается ленточным транспортером из конусов хранения в щековую камнедробилку для начального измельчения.

6.2.3. Опочный щебень размером 10...15 мм и отсеvy посредством нории поступают в силос, откуда ящичным питателем дозируются в шаровую мельницу, где происходит сушка и окончательный помол сырья. Полученный минеральный порошок направляется в силос запаса.

6.2.4. Приготовление смеси осуществляется в смесителе, где минеральный компонент смешивается с предварительно отдозированными количествами воды, газообразователя и модификаторов.

6.2.5. Из смесителя приготовленная шликерная масса формируется в формы, установленные на виброплощадке.

6.2.6. После распалубки пористый сырец заводских размеров созревает в течение 24 часов в воздушно-сухих условиях, а затем направляется на сушку до влажности 8...10 % в противоточную туннельную сушилку.

ПРОЕКТ СТО

6.2.7 Высушенный полуфабрикат обжигается в печах с изотермической выдержкой при температуре 950...980°C. Общая продолжительность обжига составляет 52 часа.

6.2.8 Для придания окончательной геометрической формы газокерамические блоки пропускают через четырехсторонний фрезерный станок.

7 Методы испытаний

7.1. Измерение линейных размеров изделий производят металлической линейкой или штангенциркулем с точностью до 1 мм.

7.2. Длину, ширину изделий измеряют в трех местах: на расстоянии 50 мм от каждого края и посередине изделия и определяют как среднее арифметическое результатов трех измерений. Толщину изделий измеряют по торцам: в четырех местах - по краям и в двух - посередине изделия и определяют как среднее арифметическое результатов шести измерений.

7.3. Плотность, предел прочности при сжатии и линейную температурную усадку определяют по ГОСТ 17177-94. Плотность определяют на 3 изделиях, а предел прочности при сжатии и линейную температурную усадку на 3 образцах, выпиленных из этих изделий. Образцы не должны иметь признаков механических повреждений, возникших при их изготовлении.

7.4. Теплопроводность изделий определяют по ГОСТ 7076-99 на образцах, изготовленных из той же массы и по той же технологии, что и изделия.

7.5. Отклонение от перпендикулярности граней и ребер изделий измеряют металлическим угольником или шаблоном.

7.6. Проверку размеров отбитости и притупленности углов и ребер изделий производят металлическим измерительным инструментом или угольником-шаблоном.

7.7. Искривления поверхностей и ребер определяют измерением наибольшего зазора между поверхностью или ребром изделия и ребром приложенной к нему измерительной линейки.

8. Правила приемки.

8.1. Изделия должны быть приняты техническим контролем предприятия-изготовителя.

8.2. Изготовитель должен гарантировать соответствие качества изделий требованиям настоящего стандарта при соблюдении потребителем условий применения, транспортирования и хранения, установленных стандартом.

8.3. Приемка и поставка изделий производится партиями. Партия должна состоять из изделий, изготовленных по одной технологии, одной марки и одного типоразмера.

8.4. Размер партии устанавливается в количестве суточной выработки изделий предприятием-изготовителем, но не более 50 м .

8.5. Контрольная проверка теплопроводности и линейной температурной усадки должна производиться по результатам испытаний трех образцов не реже одного раза в квартал.

8.6. Проверка прочности, плотности, внешнего вида, формы и размеров изделий должна производиться для каждой партии.

8.7. Для проверки внешнего вида, формы и размеров от каждой партии из разных мест отбирают восемь изделий.

8.8. Из числа изделий, отобранных по п.3.7 и удовлетворяющих требованиям настоящего стандарта по внешнему виду, форме и размерам, отбирают три изделия для определения плотности, предела прочности при сжатии и линейной температурной усадки.

8.9. При неудовлетворительных результатах контроля хотя бы по одному из показателей проводят повторную проверку по этому показателю удвоенного количества образцов, взятых от той же партии. При неудовлетворительных результатах повторного контроля партия изделий приемке не подлежит.

ПРОЕКТ СТО

8.10. Потребитель имеет право производить контрольную проверку соответствия изделий требованиям настоящего стандарта, соблюдая при этом установленный порядок отбора образцов и применяя указанные ниже методы испытаний.

9. Требования безопасности и охраны окружающей среды

9.1. Помещение должно быть оснащено приточно-вытяжной вентиляцией с механическим побуждением, в соответствии со СП 60.13330.2012 и ГОСТ 12.4.021-75.

9.2. Работники, занятые в производстве, должны быть обеспечены средствами индивидуальной защиты по ГОСТ 12.4.034-2001 (ЕН 133), в соответствии с «Типовыми отраслевыми нормами выдачи средств индивидуальной защиты работникам промышленности строительных материалов».

9.3. Предельно допустимая концентрация пыли в воздухе рабочей зоны должна соответствовать требованиям ГОСТ 12.1.005-88 и составлять не более 4 мг/м^3 .

9.4. Санитарно- и радиационно-гигиеническую безопасность применения материалов устанавливают на основании санитарно-эпидемиологического заключения уполномоченных органов государственного санитарного надзора и оценивают по безопасности материалов или их составляющих.

9.5. Безопасность минеральных материалов оценивают по содержанию радиоактивных веществ, а химических добавок — по их санитарно-гигиеническим характеристикам.

9.6. Материалы не должны выделять во внешнюю окружающую среду вредные химические вещества в количествах, превышающих предельно допустимые концентрации (ПДК), утвержденные органами здравоохранения.

10. Упаковка, маркировка, транспортирование и хранение

10.1. Изделия одного вида, размера и марки должны транспортироваться на возвратных поддонах или в специальных

контейнерах. Допускается транспортирование изделий, уложенных в транспортные средства штабелями с применением деревянных прокладок или перегородок, обеспечивающих сохранность изделий от механических повреждений.

10.2. Масса упаковочного места не должна превышать при ручной погрузке – 50 кг, при механизированной – 200 кг. Изделия, аттестованные по высшей категории качества, должны упаковываться дополнительно в бумажные пакеты.

10.3. На каждом упаковочном месте должна быть наклеена этикетка или поставлен несмываемой краской штамп, на котором указывают номер партии, условное обозначение и количество изделий (в штуках).

10.4. Предприятие-изготовитель должно сопровождать каждую партию изделий паспортом, в котором указывают:

- наименование и адрес предприятия-изготовителя;
- номер и дату составления паспорта;
- наименование, марку и количество изделий;
- результаты физико-механических испытаний;
- обозначение настоящего стандарта;

10.5. При погрузке, разгрузке и хранении изделий без специальной упаковки должны быть приняты меры, обеспечивающие сохранность их от увлажнения и механических повреждений.

10.6. Транспортирование изделий должно производиться в крытых вагонах или другими транспортными средствами в условиях, не допускающих их увлажнения и механических повреждений.

11. Гарантии изготовителя

Изготовитель гарантирует соответствие изделий требованиям настоящего стандарта при соблюдении потребителем условий транспортирования, хранения и применения.